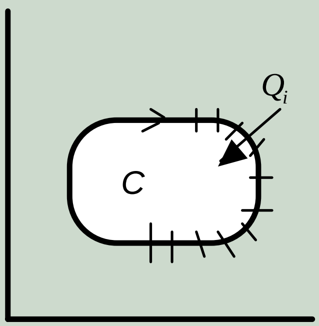
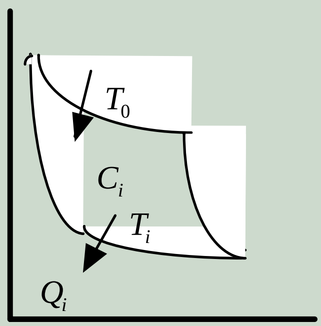
Thermodynamique

P. Amiot





Thermodynamique

P. Amiot

Département de physique, de génie physique et d'optique ★ Université Laval ★ Québec ★ Canada

Cet ouvrage a été rédigé avec *Scientific WorkPlace* et composé avec LaTeX 2$_\varepsilon$

Département de physique, de génie physique et d'optique
Université Laval, Québec, Canada

Avant-Propos

Version du 18 mai 2006

Les notes couvrent les notions de thermodynamique PHY-20911 qui était offert au Département de physique, de génie physique et d'optique

Bonne lecture !

P. Amiot.
Département de physique, de génie physique et d'optique
Université Laval, Québec, Canada

Éléments de thermique

Chapitre 1

1.1 Température

La température est l'une des premières mesures que nous faisons, dès la naissance même. C'est aussi l'une des plus familière, mais cela ne signifie pas qu'elle soit la mieux comprise. On la note traditionnellement par la lettre majuscule T. Comme nous le verrons, utiliser la lettre minuscule t serait préférable, mais relativement peu d'auteurs le font par crainte qu'elle soit vue comme signifiant le temps.

La température d'un corps ou de façon plus générique d'un système, est une mesure d'une propriété *globale* de ce système, c'est une meure macroscopique portant sur l'ensemble du système. À l'équilibre, c'est-à-dire si aucune source de chaleur n'est en contact avec une partie du système, alors on attend que cette température soit la même partout dans le système.

Si on met en contact deux systèmes de températures différentes, le système composé atteindra, après un temps, une température intermédiaire entre la plus haute et la plus basse de ces deux températures, c'est l'équilibre.

Si on chauffe un corps, sa température monte.

On mesure la température à l'aide d'un thermomètre. C'est, avec la règle et l'horloge, probablement l'un des instruments de mesure le plus fréquemment utilisés.

Ces propriétés, les enfants les connaissent.

Ce qui est généralement moins connu, c'est que la température a une origine microscopique et est une mesure de l'énergie cinétique *moyenne* des atomes/molécules qui constituent le système. Il est moins connu aussi que l'échelle de température a un zéro absolu en deçà duquel on ne peut pas descendre. Certains, mais pas la majorité, savent qu'il est plus *difficile* de faire monter la température de certaines substances que d'autres. Ces faits moins connus sont accessibles par des expériences relativement simples mais que peu songent à faire ou à interpréter. En Physique, c'est précisément notre tâche de nous pencher sur de telles expériences et d'en tirer une description valable et quantitative.

Les échelles de température usuelles sont les échelles Celsius, utilisée dans la plupart des pays et l'échelle Fahrenheit encore utilisée aux U.S.A. Nous utiliserons l'échelle Kelvin, surtout utilisée par les scientifiques. C'est une échelle essentiellement identique (même distance inter degré) à celle de Celsius, sauf que le zéro de l'échelle Kelvin correspond à -273 de l'échelle Celsius. Le zéro de l'échelle Kelvin est le zéro absolu en deçà duquel on ne peut descendre. Les échelons de température sont identiques entre les deux échelles, mais zéro C correspond à 273 K. L'intérêt de l'échelle Kelvin vient de ce que son zéro est le zéro absolu ! Si on mesure une *différence* de température, il est évident qu'il est équivalent d'utiliser une échelle ou l'autre.

1.2 La chaleur

En chauffant un corps, sa température monte. On lui a donc communiqué *quelque chose* qui n'est pas matériel, rien de matériellement tangible n'ayant passé de la *source* au corps étudié. Cette *chose* qui a passé, on l'appelle la chaleur, un mot très courant du vocabulaire

usuel. Ici nous devrons faire un peu attention à ce que nous voulons dire par le mot chaleur. La chaleur sera notée Q et elle mesurera une quantité de quelque chose *transmise* d'une source (chaude) à un corps (*froid*), de telle façon que la température du corps augmente. La chaleur ne mesure pas une propriété du corps, mais une quantité d'énergie *échangée* entre des corps ou entre un environnement et un corps.

On observe une propriété très importante de la chaleur, elle passe toujours d'un corps chaud à un corps froid, JAMAIS l'inverse, l'échange menant à un *équilibre* où la température est la même dans les deux corps en contact. Il est remarquable que deux corps en contact, quelques soient les différences entre eux, partageront toujours cette propriété commune d'une même température à l'équilibre et ce, après avoir *échangé* de la chaleur pour arriver à cet équilibre.

Si on chauffe un gaz en lui transmettant de la chaleur, sa pression va augmenter et si alors on le laisse pousser sur un piston, ce dernier se déplacera et produira un travail jusqu'à ce que sa pression retourne à la pression ambiante (auquel moment il ne peut plus *pousser*). On ne sera donc pas surpris de constater que la chaleur a des dimensions de travail, c'est-à-dire d'énergie.

Donc lorsqu'on fournit de la chaleur à un corps, c'est en fait de l'énergie qu'on lui fournit. Le corps stocke cette énergie en la distribuant comme énergie cinétique à ses atomes/molécules, ce qui, à notre échelle est détecté comme une augmentation de la température. Si on enlève et on enlève et on enlève encore au corps cette énergie cinétique, nous arriverons à un point où il n'en restera plus, le corps n'étant pas un réservoir infini. À ce moment on a atteint une température en deçà de laquelle on ne peut plus descendre, c'est le zéro absolu de température.

Historiquement, la mesure de la chaleur est la calorie, notée cal. Nous utiliserons surtout la kcal qui vaut 1000 cal et est la norme en système SI. Cette kcal est aussi ce que les diététistes appellent la calorie.

1.3 Capacité thermique (chaleur spécifique)

Nous avons parlé de stocker de la chaleur, c'est-à-dire de l'énergie reçue sous forme de chaleur dans le corps. Expérimentalement, certains corps sont plus difficiles à chauffer, on en conclut que les corps n'ont pas tous la même *efficacité* pour stocker de l'énergie reçue sous forme de chaleur. Imaginons une expérience où deux corps distincts, disons A et B , de même masse mais de nature différente soient initialement à la même température T_0. À chacun, on fournit une même quantité de chaleur, Q. Cela fait, on mesure que les deux corps ont atteint des températures finales T_A et T_B respectivement, où $T_A < T_B$.

Il est clair que, par unité de masse, le corps A est plus efficace que l'autre pour stocker cette énergie, l'absorption d'une même quantité de chaleur augmentant moins sa température. Dans une série d'expérience, on vérifie aussi que l'augmentation de température de chacun de ces corps est *proportionnelle* à la quantité de chaleur reçue. (Ceci reste valable pour des plages de températures qui peuvent être importantes, mais finies). Cette loi de proportionnalité nous permet d'écrire une expression utile pour *les liquides et les solides* (dont le volume ne change pas ou très peu lorsqu'on les chauffe, c'est-à-dire la pression reste égale, en général à la pression extérieure)

$$\Delta Q = m\,c\,\Delta T$$

Ici ΔQ est la quantité de chaleur reçue et ΔT est la différence de température occasionnée par l'absorption de cette chaleur. Ici m est la masse du corps et sert à mesurer la quantité de matière de ce corps et c est une constante de proportionnalité qui porte le nom de *capacité thermique* ou de chaleur *spécifique* et qui mesure la capacité du corps à stocker de la chaleur. Sa valeur varie beaucoup d'un milieu à l'autre. Elle est élevée pour l'eau et faible pour les métaux. Cette valeur est généralement assez constante sur des plages importantes de température. Cette loi est importante et raisonnablement valable à l'intérieur d'une phase. On constate que le changement de température du corps est *proportionnel* (linéaire) à la quantité de chaleur reçue ou perdue, résultant en une augmentation ou une diminution de la tempéra-

ture. La chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un corps d'un nombre donné de degrés est *proportionnelle* à la *quantité* de corps présent, mesurée par la masse du corps ou le nombre de kmoles.

Voici quelques exemples de chaleurs spécifiques valables dans une plage de température allant à peu près de 0 à 100 C. Elles sont en kcal/kgC, i.e où la quantité de matière du corps est mesurée en masse (kg). La température est autour de 25C et la pression reste égale à la pression atmosphérique

Élément	Chaleur spécifique	Élément	Chaleur spécifique
Al	0.216	Fe	0.106
Cu	0.092	Au	0.031
Hg	0.033	S	0.175
Ag	0.057	H_2	3.41
Eau	1.000	He	1.24

1.4 Chaleur latente et changement de phase

Changement de phase signifie ici le passage de solide à liquide, de liquide à gazeux et vice-versa. Ce passage s'accompagne d'un échange de chaleur sans que la température ne change, c'est la chaleur latente.

Nous procédons par un exemple simple, le passage de l'eau de liquide à vapeur. Si on fournit à un bocal d'eau ouvert contenant un litre d'eau, une quantité de chaleur de 1 kcal, la température de l'eau augmentera de 1 ^{o}C . On peut répéter l'opération jusqu'à ce que l'eau atteigne 100 ^{o}C. À partir de ce point, tout ajout de chaleur ne change pas la température mais évapore une partie de l'eau. En fait il faut ajouter 539 cal pour évaporer chaque gramme (ou ml) d'eau. La température (de la vapeur maintenant) ne va recommencer à monter que si on continue à fournir de la chaleur *après* que toute l'eau soit transformée en vapeur. On aurait eu un phénomène semblable en passant de la glace à l'eau, où là, il faut ajouter 79,7 cal par gramme pour fondre la glace pendant que la température ne change pas. Ces chiffres pour l'eau sont à peu près dix fois plus élevés que pour la majorité des métaux.

1.5 Expansion (linéaire) des solides

Presque tous les corps, à l'intérieur d'une même phase, prennent de l'expansion lorsqu'ils sont chauffés, c'est-à-dire lorsque leur température augmente. Dans les solides, on observe que chaque dimension linéaire voit sa longueur relative augmenter linéairement avec la température, sur des plages importantes de variation de T. Posons que L_o est la longueur initiale et que T_o est la température initiale, alors $\Delta L = L - L_0$ et $\Delta T = T - T_0$. Nous observons que

$$\frac{\Delta L}{L_0} \sim \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta L \sim L_0 \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta L = \alpha \, L_0 \Delta T$$

où α est un coefficient déterminable expérimentalement et variant d'une substance à l'autre. Il est particulièrement *élevé* pour les métaux. Par exemple

Substance	α ($\times 10^6$ C^{-1})
Al	24
Cu	14
Verre	4-9
Quartz	0,4
Acier	12

De $\Delta L = L - L_0 = \alpha \, L_0 \Delta T \quad \Rightarrow \quad L = L_0 \, (1 + \alpha \, \Delta T)$.

Si l'objet est bidimensionnel, sa surface $S = L_1 L_2$ (rectangle) variera comme

$$S = L_{10} \, (1 + \alpha \, \Delta T) \cdot L_{20} \, (1 + \alpha \, \Delta T) = S_0 \, (1 + \alpha \, \Delta T)^2 = S_0 \left(1 + 2\alpha \, \Delta T + \alpha^2 \Delta T^2\right)$$

Pour des variations raisonnables de température, $\alpha\,\Delta T$ reste petit, de telle sorte que le carré de cette quantité est négligeable, on obtient

$$S \approx S_0\,(1 + 2\alpha\,\Delta T) = S_0\,(1 + \beta\,\Delta T)$$

où $\beta = 2\alpha$. Pour un volume, c'est sans surprise qu'on obtient

$$V = V_0\,(1 + 3\alpha\Delta T) = V_0\,(1 + \gamma\Delta T)$$

avec $\gamma = 3\alpha$.

Solides et liquides prennent donc de l'expansion lorsque chauffés. La variation linéaire de cette expansion est relativement petite, de l'ordre de 1-10 parties par million en général. Cela ne signifie pas que ce soit négligeable pour les structures de grande dimension, comme la structure métallique de édifices ou des ponts, les rails,... où on doit en tenir compte.

1.6 Autres variables

Nous aurons à considérer d'autres variables, dont l'intérêt est plus manifeste dans les gaz, comme le volume V, la pression p. Dans tous les cas, une variable sera nécessaire pour mesurer la quantité de matière qu'il y a dans le système étudié. En mécanique, cette variable est typiquement la masse. En thermo, ce n'est pas une variable très usitée et nous utiliserons souvent le nombre de particules (un grand nombre) ou le nombre de kmole qui est, exprimé en kg, le nombre moléculaire de la substance étudiée. Le nombre de particule est noté N et celui de kmoles est noté n. Évidemment,

$$n = \frac{N}{N_A}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro $= 6.022 \times 10^{26}$ particules / kmole.

Introduction à la thermodynamique

Chapitre 2

2.1 Bref historique

La science appelée thermodynamique doit son apparition à l'essor des machines à vapeur à partir de la $2^{\text{ième}}$ moitié du 18e siècle, marquant ce qu'on appelle aujourd'hui la révolution industrielle. On apprit alors à transformer la chaleur en travail utilisable. Le besoin de systématiser la construction et d'améliorer l'efficacité de ces machines a mené à une étude scientifique et systématique des problèmes reliés aux transformations thermiques du *fluide porteur* utilisé dans de telles machines (la vapeur par exemple). C'est surtout au 19e siècle que la thermodynamique se développera. Elle est toujours d'actualité, pour son utilité en soi, mais aussi parce qu'elle nous a appris à définir des quantités dont l'intérêt déborde largement leur utilisation initiale. En effet, nous avons étendu son domaine d'applications et les concepts qui y sont développés restent d'une grande modernité. Elle nous permet d'étudier certains aspects des galaxies et de l'Univers et la très moderne théorie de l'information est basée sur la notion d'entropie dont la première définition vient de la thermo. Les concepts et le vocabulaire d'abord élaborés en thermo restent très utiles, en particulier lorsque le système étudié compte beaucoup de degrés de liberté.

2.2 Position de la thermodynamique

L'air très chaud dans le piston d'une voiture contient de l'ordre de 10^{23} molécules. Une description mécanique complète exige de connaître le développement dans le temps d'un nombre de variables (positions et vitesses) égal à 6 fois ce nombre ! C'est ridicule et complètement inutile pour étudier le fonctionnement du moteur. On sait même aujourd'hui que c'est *impossible*. On peut se convaincre assez aisément que la température de cet air, sa pression et le volume occupé sont suffisants pour étudier son rôle dans le fonctionnement du moteur. La définition d'une température, d'une pression pour l'ensemble du système étudié exige une coopération de tous ses atomes/molécules qui doivent avoir un comportement *cohérent* ou *en phase*. En général, l'établissement d'un tel état requiert qu'un *équilibre* se soit établi dans le système. C'est le domaine de la thermodynamique.

La thermodynamique fait une étude globale de systèmes contenant un très grand nombre de “composantes” et s'en tient à des variables mesurables, initialement à notre échelle, caractérisant ces grands ensembles. Elle s'appuie sur ses propres lois, au nombre de trois (aujourd'hui), qui ne contredisent évidemment pas les lois de la mécanique, mais qui font ressortir certaines propriétés particulières aux grands ensembles. La première loi, par exemple, est simplement une réécriture de la loi de conservation de l'énergie.

La théorie que nous allons développer est largement empirique et fait appel à des quantités qui sont intuitivement évidentes et la plupart très *naturelle*, en bonne partie parce que nous les utilisons fréquemment à notre échelle. Nous allons surtout utiliser des systèmes constitués de milieux gazeux. La thermodynamique n'est absolument pas limitée à de tels systèmes, mais c'est le lieu le plus facile pour développer les concepts.

En physique statistique, nous voyons qu'il est possible de relier ces mesures globales de la thermodynamique aux propriétés et variables microscopiques des systèmes. Il est alors aussi plus *facile* de se libérer du milieu gazeux et d'appliquer ces outils à d'autres types de systèmes contenant un très grand nombre de composantes/éléments. Nous donnons alors une base théorique très solide à la thermodynamique.

Les variables de la thermodynamique

Chapitre 3

3.1 Le système thermodynamique

Un système thermodynamique (notre sujet d'étude) est constitué d'un grand nombre de constituants ou éléments, généralement microscopiques. Ce système peut être ou ne pas être en contact avec un environnement qui ne fait pas partie du système, mais avec lequel le système peut échanger. Le système est souvent *contraint*, par des agents extérieurs ou une construction, à adopter certaines valeurs ou certains domaines de valeur pour une ou plusieurs des variables qui le décrivent en thermodynamique. Par exemple, des molécules de gaz peuvent être, par une enceinte, limitées à occuper un certain volume ; en mettant cette enceinte en contact avec un environnement de température fixée, on peut les contraindre à demeurer à cette température,... Les variables de la thermodynamique seront des variables globales ou macroscopiques qui décrirons les propriétés collectives des composantes du système. Nous ne suivrons pas la dynamique chacune des composantes (microscopique) ; nos variables décrirons les propriétés *globales* du système.

3.2 Identification des variables de la thermodynamique

Ces variables sont celles qu'on utilise pour caractériser tous les jours la situation, l'*état* d'une certaine quantité de fluide, qui sera ici surtout un gaz. Elles en décrivent les propriétés *collectives*. Nous parlerons surtout de gaz mais utilisons de façon générale le terme *fluide*.

Il nous vient assez vite à l'esprit le besoin de mentionner la *quantité* de fluide : mentionner le nombre de particules n'est pas très utile mais le nombre de kmole est raisonnable à notre échelle.

La *température* apparaît rapidement dès que l'on entre en contact avec le fluide.

Le *volume* qu'il occupe est évidemment très *caractéristique* et ce volume n'est pas trivialement relié à la quantité puisqu'on peut assez facilement comprimer un gaz.

Ceci nous amène à la notion de *pression*.

Ce seront là nos quatre variables de base décrivant un état (*variables d'état de base*) et nous les noterons

$n =$ nombre de kmole (mesure de la quantité)
$T =$ température, généralement en degrés Kelvin, ou K
$V =$ volume, normalement en m^3
$p =$ pression, normalement en Pa ou kg/msec^2

On note que deux variables,n et V, augmentent naturellement avec la *grosseur* du système, alors que T et p ne le font pas. Les premières sont des variables extensives et les dernières des variables intensives. Supposez en effet que vous ayez deux systèmes identiques et que vous les mettiez ensemble. Il est clair que n et V vont doubler alors que T et p ne vont pas changer.

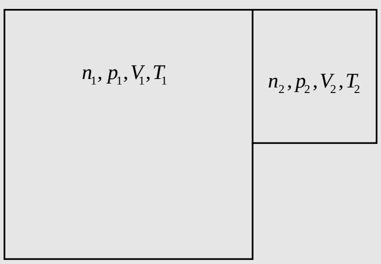
Empiriquement, ces quatre variables sont suffisantes pour décrire un état thermodynamique. Cela signifie que si nous connaissons la valeur des ces quatre variables pour un système donné, alors nous connaissons l'état de ce système. En fait, nous voyons ci-dessous que ce nombre de variable est plus que suffisant pour déterminer un état de façon unique.

3.3 État thermodynamique

L'état thermodynamique est une situation d'*équilibre*. Un système est dans un état thermodynamique ssi *chaque variable intensive est définie et a la même valeur en tout point du système*. Les variables intensives les plus connues sont la température et la pression. Plus tard, nous verrons apparaître une autre variable intensive, le *potentiel chimique*, qui n'est pas toujours chimique, mais joue un rôle majeur dans l'étude de l'équilibre des réactions chimiques. Pour des raisons historiques, le nom est resté.

Un état thermodynamique prend un certain temps à s'établir. Fondamentalement, c'est un état statique et on devrait alors parler de thermostatique. Évidemment, les problèmes les plus intéressants font intervenir une évolution (dans le temps) et nous verrons comment concilier les deux.

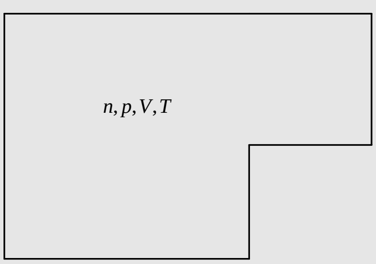
L'exemple ci-dessous illustre certains de ces concepts. Imaginons deux contenants étanches et isolés (l'environnement n'agit pas sur leur contenu), contenant n_1 et n_2 kmoles de gaz, occupant des volumes V_1 etV_2, avec pressions p_1 et p_2 et températures T_1 et T_2 respectivement (voir figure 3.1).



Avant

Figure 3.1 ▲

Si les deux systèmes ont été laissés *en paix* suffisamment longtemps, la pression et la température ont même valeur partout dans chacun des contenants. Chaque système est en équilibre, chaque système est dans un état thermodynamique. À $t = 0$, la frontière entre les deux disparaît, mettant les deux masses de gaz en contact. Instantanément, les variables extensives s'additionnent pour donner un nombre total de kmoles $n = n_1 + n_2$ et un volume total $V = V_1 + V_2$ (voir figure 3.2).



Après

Figure 3.2 ▲

Mais il faut un certain temps avant que la pression et la température arrivent à un équilibre (qui n'est pas donné par une somme simple), mais éventuellement l'ensemble du gaz se retrouve à température T et à pression p (toujours comprises entre les valeurs T_1 et T_2 et p_1 et p_2). *Pendant* que se fait le *mélange*, il n'est pas possible de définir *une* température et *une* pression partout dans le gaz. Nous n'avons pas équilibre et le gaz n'est *pas* alors dans un état thermodynamique. Ce n'est pas la thermodynamique qui va décrire la dynamique du processus qui mène à cet équilibre. Une fois l'équilibre établi, nous avons même température et pression partout et nous retrouvons un état d'équilibre pour la masse totale de gaz qui est alors dans un état thermodynamique.

Il *faut* un état thermodynamique pour pouvoir *définir* une variable intensive $(T, p, ..)$ qui aura alors même valeur partout dans le système étudié. Par opposition, les variables extensives sont toujours définies et ont toujours valeur évaluable (en principe). En effet, que le système soit ou non dans un état thermodynamique, il occupera *un* volume, aura *une* énergie, comptera *un* nombre de particules,... Cependant, il ne sera pas possible d'évaluer ces quantités extensives en utilisant les expressions développées dans le cadre de la science appelée thermodynamique qui, elle, repose sur le fait que le système est en équilibre thermodynamique.

3.4 Relation entre les variables : l'équation d'état

Nous avons 4 variables, mais nous percevons intuitivement qu'elles ne sont pas indépendantes. Il est par exemple évident que si nous diminuons le volume V occupé par une quantité n de gaz (en l'écrasant par exemple), sa pression p va augmenter. Si vous avez déjà touché

le tube d'une pompe à bicyclette après usage vous savez que la température T de ce gaz augmente aussi lorsqu'on le comprime. De façon générale nos variables ne sont pas indépendantes, c'est là un fait physique constaté expérimentalement.

Historiquement, l'établissement de cette relation a pris environ 100 ans. Retraçons- en brièvement les étapes qui sont valables pour des gaz à pression *raisonnable*. À peu près tous les gaz y obéissent à l'intérieur d'une plage importante, et on parle alors d'un gaz parfait. Nous verrons plus tard comment on peut corriger l'expression pour les gaz dits *réels* :

1. Boyle et Mariotte établissent qu'à température constante, le rapport pV est une constante.

2. Avogadro établit que des volumes égaux, à mêmes pression et température contiennent le même nombre de kmoles.

3. Gay-Lussac détermine qu'à pression constante, le volume occupé par une quantité de gaz parfait est proportionnel à la température (absolue).

4. Charles observe qu'à volume constant, la pression d'un gaz est proportionnelle à la température (absolue).

L'ensemble de ces résultats peut s'écrire en une seule expression qui, mathématiquement est du type

$$f(n, T, V, p) = 0$$

Les expériences citées ci-dessus lui donnent la forme spécifique (simplifiée)

$$pV = nRT \quad \text{ou} \quad pV - nRT = 0$$

De façon générale, $f(n, T, V, p) = 0$ s'appelle une *équation d'état* : elle relie les variables d'état et TOUT état du système y satisfait. Elle *caractérise* le fluide et peut varier d'un matériau à l'autre. La forme simplifiée $pV = nRT$ s'appelle la loi des gaz parfaits et peut être valable pour beaucoup de gaz, mais dans certaines circonstances de *faible* pression ou densité.

Le fluide en équilibre doit satisfaire l'équation d'état. Dans tout état (d'équilibre) du gaz, les variables qui le décrivent obéissent à cette équation, c'est-à-dire ces variables sont reliées entre elles par cette loi. La thermo n'a pas les outils pour obtenir cette loi qui, à la limite, dépend de la structure atomique et moléculaire du fluide. On doit la lui fournir (expérimentalement ou par une théorie microscopique).

Une conséquence importante de l'existence de la loi des gaz est qu'elle relie entre elles les quatre variables initiales, n'en laissant que trois comme variables indépendantes. Ce nombre pourra être encore réduit par l'ajout de contraintes résultant de la structure (expérimentale) du système étudié (enceintes, contacts thermiques,...)

Ici R est une certaine constante (constante des gaz parfaits) dont la valeur numérique dépend du système d'unités employé et est déterminée expérimentalement.

$$R = 8314.4 \ \mathrm{J\,K^{-1}\,kmol^{-1}} = 8.3144 \ \mathrm{J\,K^{-1}mole^{-1}}$$

Puisque $n = N/N_A$, où N est le nombre de molécules et N_A le nombre d'Avogadro, il est clair qu'on peut écrire $nR = Nk$. La constante k est la constante dite de Boltzmann et sa valeur est clairement

$$k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \ \mathrm{J\,K^{-1}} \text{ avec } N_A = 6.022 \times 10^{26} \text{ particules / kmole.}$$

On voit qu'il est très important que la température soit exprimée en degrés absolus, donc toujours positifs, une température négative corespondrait à une pression ou un volume négatif !

Une conséquence importante de l'existence de l'équation d'état est qu'elle introduit une relation entre nos quatre variables de base initiales. Cela n'en laisse donc que trois qui soient indépendantes. Il sera donc suffisant de connaître la valeur de trois de ces variables pour déterminer de façon unique un (tout) état thermodynamique du système.

3.5 Et la chaleur ?

Un corps est à haute température si ses composantes microscopiques sont animées d'une grande énergie cinétique. Si on le place en contact avec un corps froid, les collisions entre les éléments microscopiques vont redistribuer l'énergie cinétique entre l'ensemble des composantes des deux corps. L'énergie cinétique moyenne sera plus basse (élevée) qu'elle ne l'était dans le corps chaud (froid). À l'équilibre, les deux auront partagé l'énergie cinétique disponible. À l'échelle microscopique, la chaleur n'existe pas vraiment. Par contre, à l'échelle macroscopique, la notion de chaleur est très utile pour décrire le partage d'énergie comme le transfert d'une énergie, la chaleur, d'un système à l'autre.

Nous avons parlé de machines thermiques dont le fonctionnement repose sur l'échauffement d'un fluide, la chose est assez évidente. Plaçons en contact thermique deux corps, initialement à température T_1 et T_2 respectivement, où

$T_1 > T_{2.}$ Après un certain temps, les deux atteindront une même température T, *intermédiaire* entre les deux températures initiales. On conclut à une transmission allant du chaud vers le froid de *quelque chose* qui n'est pas matériel, les quantités de gaz n'ayant pas varié. On vérifie par expériences répétées que ce passage ne se produit jamais du froid vers le chaud. On donne un nom à ce quelque chose et on l'appelle la chaleur qu'on notera $Q.$.

Il est assez facile de déterminer la nature de la chaleur. La machine thermique typique fonctionne de la façon suivante : on communique de la chaleur à un fluide qui change d'état et devient capable de faire un travail sur son environnement. Comme le travail est de l'énergie et que l'énergie est conservée, la chaleur Q est clairement une énergie. Une expérience classique discutée à la section 4.3 confirme cette égalité en nature entre la chaleur et le travail mécanique, ce qui en fait clairement une énergie. Parce que la chaleur sera généralement un *échange* entre un système et son environnement, nous devrons convenir d'un signe marquant la direction de cet échange. Nous conviendrons ici que le signe est positif lorsque l'environnement fournit la chaleur au système et négative lorsque le système perd de la chaleur vers l'environnement.

3.6 Chaleur et température, capacité thermique

Si on fournit de la chaleur à un corps, sa température augmente. S'il en fournit, sa température baisse. Expérimentalement on détermine que $\Delta T \sim \Delta Q$. Plus précisément nous obtenons, pour les solides et les liquides, la loi

$$\Delta Q = mc\Delta T \qquad \text{ou} \qquad \Delta Q = nC\Delta T$$

où ΔQ est la quantité de chaleur reçue par le corps. On mesure de *quantité* du corps soit par sa masse, m, soit par le nombre de kmoles, n. La variation de température du corps est mesurée par ΔT. Le facteur c ou C caractérise le milieu et sa capacité à stocker de la chaleur, on l'appelle la capacité thermique (par unité de masse ou par kmole). Ce n'est pas une chaleur mais une mesure de *capacité*. Il dépend de la structure microscopique du milieu et peut être *grand* comme dans le cas de l'eau ou *faible* comme dans les métaux. Pour beaucoup de milieux, c (ou C) est essentiellement une constante sur de grandes plages de température. Sa valeur doit être déterminée expérimentalement pour chaque substance.

Cette notion de capacité thermique s'étend clairement aux gaz. On rencontre encore beaucoup l'expression *chaleur spécifique* (specific heat) au lieu de capacité thermique.

3.7 Équilibre thermodynamique

Nous avons déjà dit qu'un *état thermodynamique* (le seul type utilisable en thermo) est décrit par les variables n, p, V, T, elles-mêmes reliées par l'équation d'état qui, elle, carac-

térise le fluide (malgré son nom). À l'inverse, si un fluide est dans un état thermodynamique, chacune des quatre variables a *une* valeur bien définie.

Le véritable état thermodynamique est très restrictif. On devrait laisser au fluide/gaz beaucoup de temps pour que l'équilibre nécessaire à l'état thermodynamique s'installe et que pression et température deviennent les mêmes (ou au moins stationnaires) partout dans le fluide. Clairement, une masse de gaz très turbulent ne satisfait pas cette condition, la pression et la température pouvant être très différentes d'un point à l'autre dans le système, surtout s'il est *grand*. Ce fluide turbulent est dans *un* état, oui, mais *pas* un état thermodynamique. De *petites* régions du fluide peuvent être dans un état où pression et température sont à peu près les mêmes et peuvent donc être considérées dans un état thermodynamique, $\sim$ en équilibre.

En principe, donc, un système fluide/gaz doit être laissé *tranquille* assez longtemps pour que l'équilibre nécessaire à l'établissement d'un état thermodynamique soit atteint. Mais nous n'avons pas toujours le temps d'attendre ! ! Aussi, dans beaucoup de cas nous nous contentons d'états thermodynamiques approximatifs. Par exemple, le mélange de gaz chauds dans un cylindre d'un moteur à explosion voit ses propriétés changer rapidement et n'est probablement pas, à chaque instant, dans un état véritablement thermodynamique. Cependant, peut-être le volume est-il suffisamment petit pour qu'il soit approximativement considéré en équilibre. Si c'est le cas, alors en première approximation pourrons-nous le considérer comme passant successivement et continuellement par des états thermodynamiques. Comment le savoir, c'est simple, il faut aller voir ou développer des critères théoriques basés sur les mécanismes impliqués pour le vérifier.

Cet exemple semble limiter l'utilisation de la thermodynamique à peu de choses. En fait pas seulement cet exemple, mais tous les cas où le fluide évolue ou subit une transformation, c'est-à-dire la majorité des cas intéressants ! ! Comment dire, en effet, que ce fluide passe par un continuum d'états thermodynamiques, alors même qu'a priori il faut un temps assez *long* pour qu'un tel état s'établisse ? Clairement, dans l'étude des transformations, qui couvrent un grand nombre des cas qui nous intéressent vraiment, il nous faudra faire l'approximation que l'évolution suit une séquence d'états thermodynamiques. Cette approximation repose en fait sur la comparaison entre deux temps caractéristiques que nous notons t_r et t_t . Le premier est le temps que prend le système pour atteindre un état près de l'état thermodynamique (temps de relaxation) et le second est un temps caractéristique de la transformation. Si $t_r << t_t$, alors il est réaliste de poser que le système suit une séquence continue d'états thermodynamiques pendant la transformation (l'approximation a une certaine validité). Le raisonnement est le suivant. La condition *minimale* pour atteindre un équilibre dans une masse de fluide est que chaque partie sache dans quel état sont les autres parties. Les messagers de cette information sont les atomes/molécules du fluide qui sont animés d'une vitesse moyenne v et doivent parcourir au moins une distance correspondant à la longueur type du système, L, afin de livrer leur message. Une définition très élémentaire de t_r peut donc être

$$t_r \approx \frac{L}{v}$$

(En réalité, il faut faire mieux que cela, mais c'est suffisant ici pour illustrer le raisonnement). D'un autre côté, beaucoup des transformations qui nous intéresseront sont cycliques, comme notre moteur à explosion ci-dessus, et ont donc une fréquence f. Une définition élémentaire de t_t pourrait donc être l'inverse de cette fréquence, donc

$$t_t \approx \frac{1}{f}$$

Tentons d'appliquer notre critère au moteur à explosion où un cylindre a des dimensions de longueur typique de $L = 5$ cm ou 0.05 m. La vitesse des molécules d'air à ces températures est de l'ordre de $v \approx 1600$ km/h ou 0.4×10^3m/s. Le calcul est trivial

$$t_r \approx \frac{L}{v} \approx \frac{0.05m}{0.4 \times 10^3 m/s} \approx 10^{-4} s$$

Si le moteur tourne à 6000t/min, cela fait

$$f = \frac{6000/\min}{60 \text{ s}/\min} = 100 \text{ s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad t_t \approx \frac{1}{100 s^{-1}} \approx 10^{-2} s$$

Nous satisfaisons notre critère, puisque10^{-4}s $<<$ 10^{-2}s, donc $t_r << t_t$. Il sera donc

raisonnable de traiter ce moteur en utilisant les outils de la thermodynamique.

3.8 Traitement mathématique des variables

Les variables telles p, V, n et T sont des variables d'état. Dans un système physique en équilibre (état thermodynamique), chacune de ces variables prend *une* valeur bien définie et, inversement, ces valeurs définissent l'état thermodynamique. De ce fait, chaque valeur de p, V, n et T a un sens physique et doit, par voie de conséquence, exister mathématiquement. Il s'ensuit qu'une variation (infinitésimale) des ces quantités est une différentielle (exacte). Ainsi, une variation de p s'écrit dp,... et décrit un changement de l'état d'un système dont la pression change par dp. En effet, intégrant cette variation entre deux états thermodynamiques, notés ici 1 et 2, nous aurons (devons avoir)

$$\int_1^2 dp = p_2 - p_1$$

sans référence à la façon de passer d'un état à l'autre. Dans l'état 1, la pression *est* p_1 et dans l'état 2, elle *est* p_2. Les quantités p_1 et p_2 existent mathématiquement, reflétant le fait qu'elles ont existence physique.

Inversement, imaginons une variable Q qui ne soit *pas* une variable d'état. Des valeurs comme Q_1 ou Q_2 n'ont pas de sens physique ; elles ne peuvent pas être rattachées à la description d'un état. De la même façon, la différentielle de Q n'a pas de sens. Mathématiquement, elles ne devront donc pas exister, au sens où on interdira à la variation de cette variable d'être une différentielle (exacte). Cette variation est donc une forme différentielle et devra s'écrire δQ. En effet, l'intégrale de cette quantité entre les états 1 et 2, $\int_1^2 \delta Q$ dépend de la façon de passer de 1 à 2 et ne permet *pas* d'écrire que l'intégrale est égale à $Q_2 - Q_1$, interdisant la définition mathématique des quantités Q_2 et Q_1 qui n'ont pas de réalité physique, ces quantités n'ayant aucun sens. Ce que nous avons, c'est

$$\int_{\substack{\text{chemin}\\\text{entre 1 et 2}}} \delta Q = \Delta Q$$

mesurant généralement un *échange* de la quantité ΔQ entre le système et l'environnement.

3.9 Autres variables

Nous avons introduit les variables de base de la thermodynamique. Il deviendra rapidement très utile de définir d'autres variables qui pourront s'écrire en fonction de ces variables de base. Certaines, comme l'énergie sont déjà très connues. D'autres, comme l'entropie ou l'enthalpie le sont moins. Elles seront cependant très utiles et donneront à la thermo sa *couleur* propre.

La première loi de la thermodynamique

Chapitre 4

4.1 Énoncé de la première loi de la thermodynamique

La première loi est celle de la conservation de l'énergie. Il faut d'abord déterminer quelles formes l'énergie peut prendre ici et comment elle peut être échangée entre deux milieux (le système étudié et son "environnement") ou entre deux partie d'un même milieu. Nous verrons ci-dessous l'exemple d'un cylindre contenant un gaz de volume V et de pression $p > p'$ où p' est la pression dans la région qui est située à l'extérieur et dont le volume V sépare le gaz de l'environnement par une paroi mobile. Sous l'effet de la différence de pression le gaz va pousser la paroi à se déplacer de Δx. Le volume augmente de ΔV. C'est un piston. Ce déplacement a valeur d'énergie lorsqu'il exécute un travail, comme travailler une pièce d'acier, faire avancer une voiture....... On l'appelle le travail et le note W avec la *convention* qu'il est *positif* lorsque le gaz *reçoit* un travail, c'est-à-dire lorsque son volume diminue. Les lois de la mécanique nous donnent immédiatement

$$\Delta W = F \cdot (-\Delta x) = -\frac{F}{S} \cdot (S\Delta x) = -p \cdot \Delta V$$

où S est la section du cylindre orienté selon l'axe x . Le signe $-$ vient du fait de notre convention où le travail est positif s'il est fait sur le système. (Cette convention est opposée à la convention traditionnelle, mais est plus moderne). Ainsi si l'augmentation de volume (du système) est positive, le travail est négatif, ce qui est conforme à notre convention puisqu'alors c'est le système qui fait du travail sur l'envirомnement (voir figure 4.1).

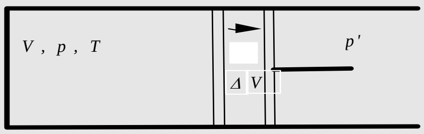


Figure 4.1 ▲

Si le gaz peut faire un travail, il *perd* de l'énergie et pour en perdre, il doit donc en contenir. On appelle cette énergie qu'il contient l'énergie interne et on la note U ou E. Intuitivement plus un gaz est comprimé ou plus sa température est élevée, plus il a d'énergie interne.

Clairement, il y a deux façons de *changer* l'énergie interne du gaz, U . On peut le chauffer en lui fournissant une quantité de chaleur ΔQ ou on peut le comprimer en faisant un travail ΔW sur lui. Dans les deux cas, le gaz est par la suite capable de faire un travail sur l'extérieur. On note conventionnellement la chaleur reçue comme positive , selon la même convention que le travail, donc le change,ment d'énergie interne du gaz ayant reçu chaleur et travail est

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Cette équation nous dit que l'énergie interne augmente si de la chaleur est absorbée et diminue si le gaz fait un travail et vice-versa. On doit faire attention si on veut écrire cette équation sous forme différentielle : peut-on écrire $dU = dQ + dW$? La réponse est “pas vraiment” ou tout au moins en prenant quelques précautions. Intuitivement l'énergie interne U qui caractérise le gaz est une mesure de l'*état* dans lequel il se trouve. Dans ce cas U est une variable d'état et la différentielle dU, un objet mathématique, a du sens. En effet le calcul entre les *états* 1 et 2 de

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

a un sens clairement indépendant de la transformation entre les états 1 et 2 puisque U_2 et U_1 ont un sens, donnant une mesure de l'état du gaz dans chacune des deux situations. Par contre ni Q ni Wne caractérise le gaz. Tout simplement, ΔQ et ΔW mesurent des échanges entre le gaz et un milieu extérieur. En effet , une quantité telle Q_2 par exemple n'est en aucune façon une mesure d'un *état* du gaz. En fait, écrire Q_2 n'a aucun sens. Simplement, ΔQ est une mesure d'un échange entre le gaz et le milieu. Si, pour un échange infinitésimal de chaleur on écrit *dQ*, on permet alors mathématiquement de calculer

$$\int_1^2 dQ = Q_2 - Q_1$$

mais ni Q_2 ni Q_1 n'ont de sens physique. Alors soit on écrit dQ en se rappelant qu'il ne s'agit pas d'une vraie différentielle, soit on introduit un symbole spécial. Nous avons discuté ce problème dans l'appendice A et convenu d'utiliser le symbole δQ pour décrire cet échange infinitésimal, reconnaissant qu'il s'agit là d'une forme différentielle pour laquelle

$$\int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1$$

En fait le résultat de $\int_1^2 \delta Q$ dépend du *chemin* suivi lorsque le système passe de l'état 1 à l'état 2, physiquement, il dépend de la transformation utilisée pour passer entre ces états.

Le même problème surgit lorsqu'on tente de décrire le travail échangé entre le système étudié et l'environnement et on doit aussi conclure que le travail n'est pas variable d'état et que la quantité infinitésimale de travail n'est pas une différentielle, mais une forme différentielle et doit donc s'écrire δW. Selon ce que nous avons vu et convenu ci-dessus, nous aurons

$$\delta W = -pdV$$

La valeur numérique du travail fait par le gaz est donnée par sa pression fois son changement de volume

La première loi s'écrit donc

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$$

Le volume V est clairement variable d'état du gaz, donc dV est une différentielle.

4.2 C_p vs C_v

Imaginons le cylindre ci-dessous dont l'intérieur contient un gaz initialement de volume V et de pression p,disons égale à la pression extérieure. Nous allons faire deux expériences : nous allons fournir au gaz de la chaleur de façon à faire passer la température du gaz de sa valeur initiale T à une valeur finale T', T et T'étant choisis par nous. Dans un cas nous garderons le volume V constant, dans l'autre nous garderons la pression p constante. Clairement deux expériences différentes.

Nous allons chercher à relier la capacité thermique aux quantités et variables introduites jusqu'ici. Il est logique de définir la capacité thermique d'un échantillon de gaz comme $c_y = \left(\frac{1}{m}\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_y$ par unité de masse, ou $C_y = \left(\frac{1}{n}\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_y$ par kmole.

On doit se rappeler que la *variation* de chaleur est, en fait, un *échange* de chaleur. C'est comme cela qu'on doit comprendre cette expression, tout en tenant compte que l'indice y représente les variables qui doivent être gardées fixes lors du calcul du rapport. Ici, l'indice y représente l'ensemble des variables que nous aurons gardées fixes par construction. Nous nous intéresserons à deux cas, lorsque nous conservons le volume constant et lorsque nous conservons la pression constante. L'examen du système nous permet rapidement de constater que l'on peut fixer V en figeant le piston. De même, nous pouvons fixer p en laissant le piston se déplacer librement, de telle sorte que la pression du gaz reste toujour égale à la pression

extérieure. Nous aurons donc à calculer C_V et C_p (voir figure 4.2).

Dans la première expérience, on fige le piston de telle façon que le volume est gardé constant, c'est-à-dire $dV = 0$.

Puisque $\delta W = -pdV$ on a $\delta W = 0$ et notre première loi nous donne (pour 1 kmole)

$$dU = \delta Q = C_V dT$$

Par contre, si on laisse le piston libre, donc si on travaille à pression constante, alors

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$$

On voit que, pour un même transfert de chaleur, l'énergie interne augmentera moins à pression constante qu'à volume constant, puisque dans ce cas on doit soustraire pdV, une quantité positive, à δQ pour obtenir dU, cette dernière quantité sera donc plus petite. On peut alors prévoir que le gaz aura une plus grande capacité à stocker de l'énergie à pression constante qu'à volume constant et qu'alors C_p devrait être plus grand que C_V. Nous y reviendrons plus tard pour quantifier cet effet. Nous avons évidemment écrit dU pour désigner une petite variation de l'énergie interne puisque cette quantité/variable est clairement variable d'état du système, donc dU est une différentielle.

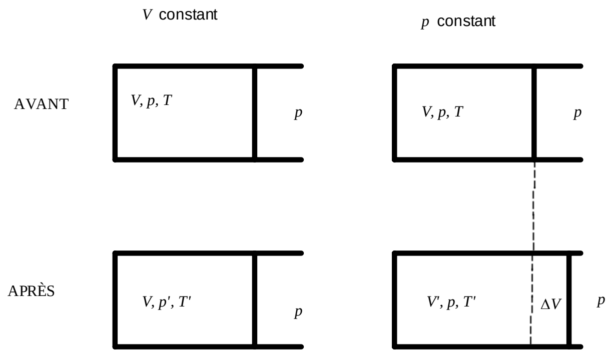


Figure 4.2 ◄►

Intermède : Dimensions et constantes

Nous utiliserons surtout les unités SI, mais il est impossible de faire abstraction d'un vocabulaire souvent bien ancré. Nous avons déjà mentionné l'équivalence chaleur-énergie. On a longtemps mesuré la chaleur en calories (cal) ; c'est en principe la quantité de chaleur requise pour élever la température d'un cc d'eau d'un degré Kelvin ou Celsius. Une cal vaut 4.184 J. C'est Joule qui, le premier, a mesuré cette constante de proportionnalité. La calorie qu'utilisent les diététistes est en fait une kcal, c'est-à-dire elle vaut 1000 cal. Le Joule (J) est la mesure SI de l'énergie, donc du travail et de la chaleur.

La pression est une force par unité de surface. Ici on parlera de Pascal ou Pa. La force est en Newton et la surface en mètres carrés ou m^2. Le mètre carré est une "grande" surface et le Pa est une "petite" mesure de pression. Par exemple la pression atmosphérique qui se dit 14 livres par pouce carré devient de l'ordre de 100 000 Pa ou 100kPa.

Le volume sera mesuré en mètres cubes.

La température est en degrés Kelvin ou K. Une *différence* de X degrés K est égale à une différence de X degrés C. C'est le zéro qui n'est pas à la même place.

Expérience imaginée :

Imaginons un réfrigérateur parfait qui permet de refroidir le gaz contenu dans le cylindre à piston libre (pression constante). Imaginons encore que le gaz est parfait, il obéit alors à

l'équation d'état qu'on peut écrire, pour un petit changement de température

$$\Delta V = \frac{nR\Delta T}{p}$$

À force de répéter des petites diminutions de température, on finira par avoir un volume occupé égal à zéro et même négatif si on continue. Clairement cela n'a pas de sens. Cette expérience imaginaire suggère qu'il doit exister une température en deçà de laquelle il n'est pas possible de descendre, correspondant au volume nul occupé par le gaz parfait. Nous appelons cette température le zéro de l'échelle Kelvin ou zéro absolu. Elle correspond à $-273,16$...C. Un volume nul occupé par le gaz parfait n'est pas aussi idiot qu'il parait. On verra que le gaz parfait est composé de "particules" ponctuelles, chacune n'occupant aucun espace, un point n'ayant pas de volume ! De plus, elles sont sans interaction (sauf par collision), il devient donc possible de comprimer le tout à un volume nul en utilisant une quantité finie d'énergie. Il est évident qu'un gaz réel n'aura pas vraiment ce comportement, surtout aux basses températurtes. Cependant à des températures "raisonnables" la relation linéaire entre V et T se vérifie et la pente obtenue peut être extrapolée jusqu'à $V = 0$ pour déterminer (approximativement) le zéro absolu comme on l'appelle.

4.3 Deux expériences importantes dues à Joule

Afin de perfectionner notre perception des phénomènes, nous allons imaginer deux expériences qui ont déjà été faites au XIXe siècle et dont nous rapporterons les résultats.

Expérience de Joule

Une enceinte est en contact thermique avec un bain d'eau dont nous mesurons la température, qui sera celle de l'enceinte et du gaz contenu dans cette enceinte. La moitié gauche de volume Vde l'enceinte est initialement remplie d'un gaz à pression p et à température T. Ce gaz est l'objet de notre étude. Un bouchon le sépare de la partie droite dans laquelle on a fait le vide (on obtient aujourd'hui de meilleurs vides que Joule !). L'expérience consiste à faire sauter le bouchon et à mesurer la température du bain, qui sera la température de l'enceinte et du gaz. Évidemment le gaz se décompresse rapidement pour occuper tout le volume. On *mesure* alors que la température (du bain) *n'a pas changé* (Joule a mesuré une toute petite différence de température). Il n'y a donc pas de chaleur échangée entre le gaz et le bain, donc $\delta Q = 0$. Il n'y a pas non plus de travail fait puisque rien n'est mis en mouvement, rien n'est soulevé, rien n'est entrainé... et donc $\delta W = 0$ aussi.

L'équation de la première loi donne donc.

$$dU = \delta Q + \delta W \equiv 0$$

La quantité de gaz étant constante,$n =$ cte, il ne reste que trois variables : p, V et T. D'autre part p et V ont clairement varié mais T est resté constant, donc $dT = 0$.

Entre ces trois variables *résiduelles* existe une loi des gaz qui ne laisse que deux variables indépendantes que nous pouvons choisir comme étant V et T, ou p et T, ou... Donc a priori, U sera fonction des variables indépendantes et nous aurons

soit $U = U(V, T)$

soit $U = U(p, T)$

soit..., ce qui donne, pour la variation de U

soit $dU = \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T dV + \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT$

soit $dU = \frac{\partial U}{\partial p}\Big|_T dp + \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_p dT$ (voir figure 4.3)

Mais, nous avons déterminé que $dU = 0$ et avons mesuré $dT = 0$. De plus, il est clair que p et V ont varié, donc $dp \neq 0 \neq dV$.

Des variations de p, dp, laissent dU égal à zéro ; c'est donc que le coefficient de dp est nul. Ce coefficient, c'est $\partial U/\partial p$ et s'il est nul, c'est que U est indépendant de p. Le même raisonnement s'applique à V. En conclusion, U ne dépend plus que de T et nous écrirons $U = U(T)$ seulement.

C'est un résultat important pour les gaz parfaits, résultat qui n'était pas évident a priori et que nous a enseigné l'expérience de Joule.

L'approche statistique nous permet de démontrer ce résultat pour le cas où les composantes microscopiques du gaz (les molécules) n'interagissent pas entre elles, ce qui est une approximation raisonnable pour des gaz de faible densité où les molécules sont, en moyenne, séparées par une distance suffisante : c'est le "gaz parfait".

Le résultat de l'expérience de Joule est assez contre-intuitif, ou au moins pas évident. Il est important de le garder en mémoire en étudiant les processus de *détente libre* où on permet à un gaz de prendre de l'expansion *sans faire de travail*, comme c'est le cas ici.

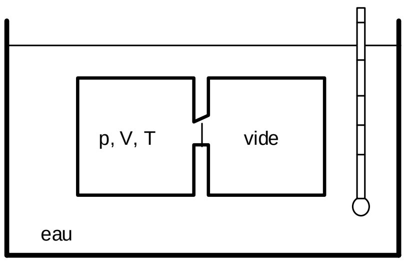


Figure 4.3 ◄►

Une conséquence importante

Le résultat ci-dessus permet de quantifier la différence entre C_V et C_p pour un gaz parfait . Rappelons l'énoncé de la première loi $\delta Q = dU + pdV$, directement écrite sous une forme qui nous sera utile. De façon générale, la chaleur spécifique par kmole s'écrit

$$C_V = \left(\frac{1}{n}\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V$$

À volume constant l'expression pour δQse réduit à $\delta Q = dU$ avec dV=0. Ici nous calculons C_V, ce qui donne

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

Pour un gaz parfait U ne dépend que de T et alors

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \frac{\partial U}{\partial T}dT = \frac{dU}{dT}dT$$

On remplace, ce qui donne

$$C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} \quad \Rightarrow \quad NC_V dT = dU$$

qui s'intègre trivialement : $U = NC_V T +$ const(arbitraire).

L'énergie interne est simplement l'énergie cinétique des molécules et cette énergie est proportionnelle à la température (absolue) qui est donc une mesure de cette énergie cinétique.

À pression constante nous avons l'expression complète $\delta Q = dU + pdV$, de telle sorte que

$$\begin{aligned} C_p &= \tfrac{1}{n}\left(\tfrac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \tfrac{1}{n}\left(\tfrac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \tfrac{p}{n}\left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \tfrac{1}{n}\tfrac{dU}{dT} + \tfrac{p}{n}\left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= C_V + \tfrac{p}{n}\left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Pour un *gaz parfait* nous avons $V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ et alors

$$C_p = C_V + \frac{p}{n}\frac{nR}{p} = C_V + R$$

Ce résultat illustre et confirme ce que nous avions déjà avancé, à savoir que C_p est plus grand que C_V . Ici nous quantifions cette différence, au moins pour le gaz parfait.

Il y a une quantité qui reviendra et qui nous sera utile. C'est le rapport C_p/C_V. On lui donne un nom et un symbole assez standard

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \underset{\text{gaz parfait}}{\longrightarrow} 1 + \frac{R}{C_V}.$$

On verra revenir ce symbole lors de l'étude des transformation adiabatiques par exemple.

Remarques sur la capacité thermique

L'approche microscopique (statistique) que nous étudierons plus tard nous permettra de calculer C_V. Le résultat pour un gaz parfait est (toujours par kmole)

$$C_V = \frac{\eta}{2} R, \quad \eta = \text{nombre de degré de liberté.}$$

Ainsi un gaz monoatomique parfait est constitué de "molécules ponctuelles" qui peuvent se déplacer en trois dimensions et restent sans interaction sauf pour des collisions du genre billes dures (voir figure 4.4). Elles ont trois directions de propagation, donc trois façons de stocker de l'énergie sous forme cinétique (énergie interne), donc $\eta = 3$ (et aucune énergie potentielle).

Si le gaz est diatomique (axial), ses molécules possèdent deux degrés de liberté additionnels de rotation pour stocker de l'énergie cinétique, ceux de rotation (on garde constante la longueur de la molécule) par rapport aux axes en ligne brisée sur la figure, donc ici $\eta = 5$ (voir figure 4.5).

C'est l'un des succès de l'approche microscopique de la Physique statistique d'obtenir ces résultats de façon quantitative et de relier de façon très étroite le nombre de degrés de liberté avec la capacité thermique (chaleur spécifique).

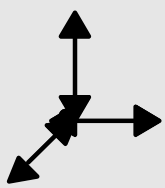


Figure 4.4 ▲

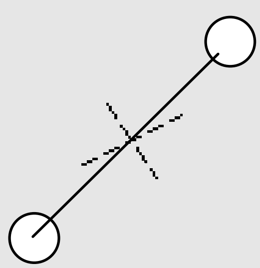


Figure 4.5 ▲

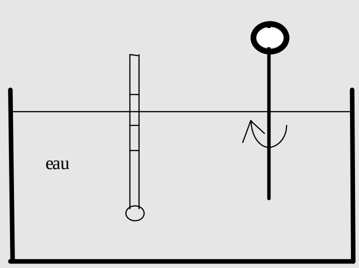


Figure 4.6 ▲

Chaleur = Énergie

Une autre expérience célèbre est également attribuée à Joule. On remplit d'eau un bac *isolé* dans lequel se trouve un mélangeur actionné de l'extérieur. On actionne ce mélangeur en mesurant la quantité d'énergie utilisée pour l'entrainer. Il est clair que nous faisons un travail (énergie) pour faire tourner le mélangeur. Il est clair aussi que cette énergie est *transférée* au liquide. On mesure simultanément la température de l'eau. On constate alors que la température de l'eau augmente (voir figure 4.6).

D'un autre coté, on sait qu'on peut également faire augmenter la température de l'eau en lui fournissant directement de la chaleur, une opération que l'on peut aussi mesurer. La comparaison des résultats permet de dire que chaleur, travail et énergie interne sont des quantités de même nature, clairement mesurables comme de l'énergie.

Cette expérience de Joule permet d'asseoir définitivement la première loi. Elle nous donne aussi la valeur numérique d'équivalence entre la mesure de chaleur en cal et celle de l'énergie (mécanique) en J, avec 1cal = 4.18 J, une valeur que nous avons déjà rencontré sans savoir comment elle avait été mesurée. Cette carence est ici corrigée.

Étrangement, cette expérience a été exécutée plusieurs années après que Carnot eut trouvé une formulation opérationnelle de la deuxième loi alors même que la formulation de la première n'était pas finalisée. Pourtant, puisque la première loi est simplement une loi de conservation de l'énergie, on pourrait penser qu'elle est la plus simple des deux. Il est vrai qu'avant qu'on comprenne vraiment la deuxième loi, il aura fallu attendre encore quelques années pour que Claudius définisse l'entropie sur une base quantitative. C'est ce que nous verrons dans un prochain chapitre.

Chapitre 5

Transformations thermodynamiques et leur représentation

5.1 Transformations

Nous avons déjà dit que *l'état thermodynamique* d'un gaz est déterminé par la connaissance des quatre variables, p, V, T et n. Elles ne sont pas indépendantes et un gaz à *l'équilibre* est toujours dans un état qui satisfait une équation du type $f(p, V, T, n) = 0$ appelée équation d'état du gaz. Inversement, les variables décrivant l'état du gaz n'obéissent à cette équation que si le gaz est à l'équilibre. La forme exacte de f dépend du gaz considéré et pour un *gaz parfait* elle se réduit à $pV = nRT$.

Cette relation est une *équation d'état*, elle est donc satisfaite en TOUTE situation d'équilibre.

Imaginons de plus travailler avec une quantité déterminée de gaz, c'est-à-dire contenu dans une enceinte étanche, auquel cas $n =$ const. Il ne reste que trois variables. L'équation d'état fournit une relation entre ces trois variables, il ne reste donc alors que deux variables indépendantes, c'est-à-dire il est suffisant de connaitre deux des variables, disons p et V, pour connaitre l'état du gaz. Considérons une transformation dans le plan pV. Chaque point de ce plan représente un état du gaz (voir figure 5.1).

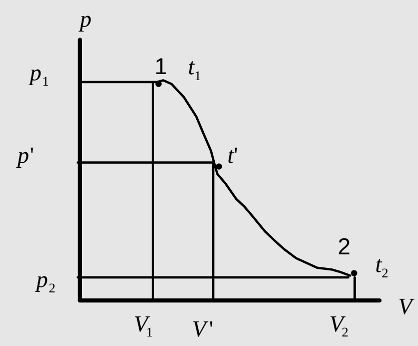


Figure 5.1 ▲

Par exemple, le point 1 donne l'état du gaz, disons au temps t_1. Ce gaz est à pression et volume p_1 et V_1 et aura donc automatiquement la températute T_1 qui satisfait $f(p_1, V_1, T_1, n) = 0$, là où n est fixé.

S'il s'agit d'un gaz parfait, nous aurons $T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}$.

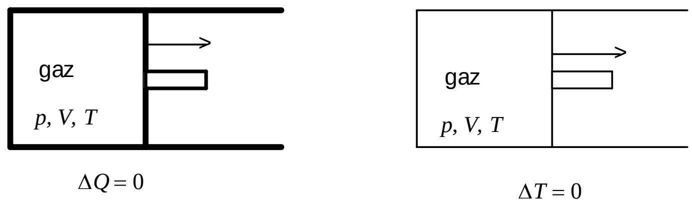
De même, le point 2 définit un autre état possible du gaz. En fait *tout point de ce plan* pV décrit *un état* possible du gaz (tant qu'il reste gazeux) et l'équation d'état est satisfaite en *tout point* de ce plan.

Ce plan pV est particulièrement utile pour décrire les *transformations* du gaz, surtout pour une quantité fixe de gaz, auquel cas ses deux variables peuvent être prises comme les deux variables indépendantes du problème. Par exemple, si le gaz est dans un cylindre à une pression plus élevée que l'extérieur et qu'on le laisse pousser sur un piston, sa pression va décroître et son volume augmenter. Il passera, par exemple de l'état 1 à l'état 2. Si la transformation est suffisamment lente (c'est généralement une approximation), alors en tout temps intermédiaire, t', le gaz est dans un état thermodynamique et il devient correct de décrire le processus de *transformation* du gaz par une courbe continue qui passe par tous ces *états* intermédiaires entre le point initial et le point final de la transformation. Mathématiquement, cette courbe décrivant une *transformation* prend la forme d'une relation entre p et V, c'est-à-dire $p = p(V)$ ou $F(p, V) = 0$. Mathématiquement, cela ne laisse alors qu'une seule variable indépendante, que nous pouvons prendre comme étant V. Donner la valeur de V est alors suffisant pour spécifier entièrement un état du gaz pendant la transformation : toutes les quantités thermodynamiques seront fixées par cette seule valeur de V.

La forme que prend cette courbe dépend de la façon dont le gaz s'est transformé. Ceci est généralement controlé par des *agents extérieurs*. Nous voyons ci-dessous deux cas différents qui nous serviront d'exemple. Imaginons par exemple un cylindre terminé par un piston et

contenant un gaz à pression plus grande que la pression extérieure, $p > p_{\text{extérieur}}$. Nous supposons de plus que l'environnement est à la température T, la même que la température initiale dans les cylindres. À un moment donné le piston est libéré. Sous l'effet de la différence de pression, il y a expansion du gaz et déplacement du piston. Au lieu d'un piston, nous en construisons deux, extérieurement identiques mais dont les cloisons ont des propriétés différentes. Ceci est une contrainte de construction, donc un *contrôle extérieur* qui ne doit rien aux propriétés du gaz, mais contrôlera la famille des états entre lesquels le gaz pourra évoluer (voir figure 5.2).

Figure 5.2 ◀▶



À gauche, le cylindre est thermiquement isolé, de telle sorte qu'aucune chaleur n'entre ou ne sort du gaz. À droite, la paroi est conductrice de chaleur, de telle sorte que la température du gaz reste toujours constante et égale à celle de son environnement (très grand). Un tel "environnement" se nomme un "réservoir thermique" ou thermostat et est caractérisé par le fait qu'il est suffisamment gros pour forcer le gaz du système étudié à garder la même température sans que lui-même (le réservoir) en soit affecté.

Ces deux processus ne seront pas décrits par la même courbe dans le plan pV. Ils sont *physiquement* différents. En fait ils ne peuvent PAS avoir les mêmes points initial et final. Ce n'est pas le gaz qui décide quel processus suivre, ce sont des paramètres fixés extérieurement (au gaz). Le diagramme dans le plan pV décrit la transformation du gaz telle que controlée par ces paramètres extérieurs. Les plus classiques de ces processus ont un nom. Celui de gauche, où il n'y a pas d'échange de chaleur, s'appelle adiabatique. Celui de droite où la température est constante est un isotherme. La figure ci-dessous illustre le développement différent de ces deux décompressions à partir du même état du gaz (voir figure 5.3).

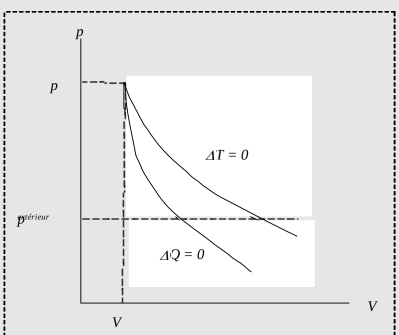


Figure 5.3 ▲

5.2 Réversibilité et irréversibilité

Lorsqu'une transformation suit un mécanisme tel que décrit ci-dessus où à chaque étape intermédiaire le gaz est dans un état thermodynamique c'est-à-dire a "le temps" de retrouver un équilibre, alors la transformation est dite réversible. Selon ce que nous avons déjà dit, $t_r << t_t$.Dans ce cas le renversement des paramètres extérieurs va renvoyer le système (le gaz) à son état initial en suivant en sens inverse la même séquence d'états intermédiaires. Cela implique que tout au long de la transformation, les variables intensives comme p et T , ont, à chaque instant, une seule valeur dans toute la masse du fluide, elles restent donc définies.

Par contre, si la transformation s'est faite trop rapidement par exemple, de telle sorte qu'aux temps intermédiaires le gaz n'avait pas la possibilité de retrouver l'équilibre qui caractérise les états thermodynamiques alors le processus de transformation ne peut même pas être décrit dans notre diagramme pV, puisque le gaz ne passe pas par des états thermodynamiques. Un exemple est la détente brutale du gaz dans l'expérience de Joule au chapitre.4. Le mot clé est thermodynamique. Certes, le gaz passe par "des" états, mais ce ne sont pas ici des états d'équilibre sauf les états initial et final. En fait, les différentes parties du gaz n'ont pas le temps de se mélanger pour que la pression et la température soient la même partout dans la masse de gaz. Impossible alors de parler d'une pression ou d'une température pour le gaz. La situation est ici beaucoup plus difficile et n'est pas traitée dans ce cours où nous nous limitons aux processus évoluant en suivant une séquence (continue) d'états thermodynamiques.

Dans ce qui va suivre nous parlerons donc toujours d'états thermodynamiques, sauf lorsqu'explicitement dit (prochain cours).

Les transformations réversibles qui sont représentables comme des courbes continues dans le plan pV sont des idéalisations de processus réels qui ne sont jamais vraiment réversibles.

Transformation isothermique : $T = $ constante

Nous disposons déjà des outils suffisants pour étudier l'allure d'une *transformation* isothermique dans laquel, par définition, $T =$ const. Ceci est relativement difficile à réaliser dans la réalité. Nous prendrons une quantité fixe de gaz, donc $n =$ const., c'est-à-dire l'enceinte est étanche. Il ne reste que les variables p et V, dont une seule indépendante, que nous pouvons prendre comme étant V par exemple. Considérons un gaz parfait, alors $pV = nRT$ = const. La *courbe* de $pV =$ const. dans le plan pV est trivialement une hyperbole dont les asymptotes sont les deux axes (voir figure 5.4).

Nous en avons tracé trois pour des températures $T_3 > T_2 > T_1$. Un processus isothermique est imposé au système lorsque ce dernier est gardé en contact thermique parfait avec un thermostat, c'est-à-dire un milieu ambiant dont la température ne varie pas (par exemple l'atmosphère ou l'eau d'un fleuve,...). Le contact thermique étant parfait, le système, c'est-à-dire le gaz étudié, est gardé à une température constante égale à celle du thermostat (environnement). Dans la réalité, il s'agit d'approximations mais elles sont très pratiques pour faire des calculs dont la validité dépend de la qualité de l'approximation. Les exemples que nous présenterons seront idéalisés dans ce sens.

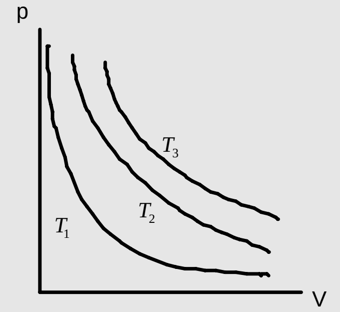


Figure 5.4 ▲

Si le gaz est parfait, alors l'énergie interne ne dépend que de la température, $U = U(T)$. Cette énergie interne est donc constante sur un isotherme. La première loi dit

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W,$$

ici $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta Q = -\Delta W$ sur un isotherme.

Calculons quelques quantités propres à une transformation isothermique pour un *gaz parfait* de $1 \to 2$, par exemple, la décompression isothermique décrite sur la figure ci-dessous (voir figure 5.5).

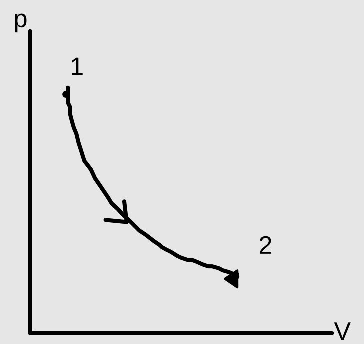


Figure 5.5 ▲

Nous calculons les échanges $\Delta W = W_{12}$ et $\Delta Q = Q_{12}$. Pour une compression, on n'a qu' à inverser les signes. Nous prenons aussi $n =$ cte. (enceinte étanche) et considérons que le gaz est parfait, donc obéit à

$$pV = nRT = \text{cte}, \quad T = \text{cte} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dU = 0.$$

La 1[ière] loi donne alors $\delta Q = -\delta W$, donc $W_{12} = -Q_{12}$, et nous calculons pour un gaz parfait

$$-W_{12} = \int_1^2 pdV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = Q_{12}.$$

Dans une décompression, $V_2 > V_1$, donc Q_{12} est positif, donc W_{12} est négatif . Cette transformation permet au gaz de faire un *travail sur son environnement* tout en absorbant (à $T =$ cte) de la chaleur en même quantité. Ici évidemment, $U_2 = U_1$, aucun changement de l'énergie interne.

Remarque 5.1

Il est difficile de construire réellement des transformations isothermes utiles. Le maintient de la température exige un excellent contact thermique et un temps de réaction assez long pour garder la température uniforme. Ce type de transformation sera donc, dans le monde réel, assez lent.

5.3 Transformation adiabatique : $\Delta Q = 0$

Une transformation adiabatique se fait *sans échange de chaleur*. Le gaz est *thermiquement isolé*. Nous allons étudier ici une transformation adiabatique d'une quantité fixe (n = cte) d'un gaz parfait. Nous obtenons d'abord l'équation de la courbe qui décrit une transformation adiabatique dans le plan *pV*. La première loi peut s'écrire

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV \underset{\text{gaz parfait}}{\longrightarrow} nC_V dT + pdV.$$

Il n'y a pas d'échange de chaleur, donc

$$\delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad nC_V dT + pdV = 0 \tag{5.1}$$

Toujours pour un gaz parfait, nous avons, prenant la différentielle des deux côtés avec $n =$ cte,

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad pdV + Vdp = nRdT \tag{5.2}$$

De (5.1) on isole dT que l'on remplace dans (5.2). On obtient

$$p\frac{C_V + R}{C_V} dV + Vdp = 0.$$

Divisons par pV et définissons $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}$. Intégrant des deux côtés donne

$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dp}{p} = 0,$$

avec le résultat

$$\gamma \log V + \log p = \text{cte}.$$

Les propriétés des log permettent d'écrire

$$\log V^\gamma + \log p = \log pV^\gamma = \text{const.} \qquad \Rightarrow \qquad pV^\gamma = \text{constante}.$$

qui est l'équation de la courbe décrivant une transformation adiabatique dans le plan *pV* : $pV^\gamma = \text{constante} = K$.

Puisque $\gamma > 1$, la courbe décrivant une décompression adiabatique dans le plan pV sera plus abrupte que celle décrivant un isotherme (voir figure 5.6).

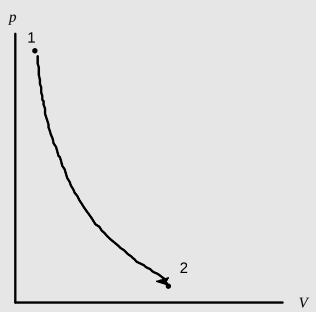


Figure 5.6 ▲

Calculons certaines quantités propres à une transformation adiabatique pour un *gaz parfait*.

Considérons une décompression adiabatique, $1 \rightarrow 2$, et calculons W_{12} et Q_{12}. Nous prenons $n =$ cte. Ici

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{const.} \equiv p_1 V_1^\gamma = K \qquad \text{et par définition,} \\ Q_{12} &= 0, \quad \text{alors que } \gamma > 1. \end{aligned}$$

La 1^{ière} loi se réduit donc à $\Delta W = W_{12} = -\Delta U = -(U_2 - U_1)$, puisque U est fonction d'état, donc

$$W_{12} = -\int_1^2 pdV = -K\int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{V}{\gamma - 1}\left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right)$$

pour une décompression.

En effet, le gaz est thermiquement isolé, donc s'il fait un travail, cette énergie dépensée doit provenir de son énergie interne, donc c'est la diminution de l'énergie interne du gaz qui permet de faire un travail.

On pourrait exprimer ces quantités en fonction de la température. Par exemple, nous savons que

$$U_2 - U_1 = nC_V(T_2 - T_1) = W_{12}$$

Exercice 5.1
Démontrez l'équivalence de ces deux résultats.

Remarque 5.2
Beaucoup de transformations réelles sont approximées par des adiabatiques. Il suffit que le contenant soit très très bien isolé ou même que la transformation soit assez rapide pour que les échanges thermiques soient négligeables. Souvent, en effet, la transformation est assez rapide que le fluide n'a pas le temps d'échanger une quantité significative de chaleur avec l'environnement, résultant approximativement en une adiabatique.

5.4 Transformations à pression constante et à volume constant, isobares et isochores

À pression constante : isobares : $p =$ constante.

Nous considérons une quantité fixe d'un *gaz parfait* , $n =$ cte, donc enceinte étanche, qui obéit à

$$pV = nRT \ \Rightarrow\ p = \frac{nRT}{V} = \text{cte.}$$

(voir figure 5.7)

Isolons, pour $n =$ cte

$$nR\frac{T_1}{V_1} = nR\frac{T_2}{V_2} \ \Rightarrow\ T_2 = \frac{V_2}{V_1}T_1$$

et alors

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p},\ V_1 = \frac{nRT_1}{p}$$

On calcule dans ce cas

$$-W_{12} = \int_1^2 pdV = p\int_1^2 dV = p\,(V_2 - V_1) = nR\,(T_2 - T_1)\,.$$

On a aussi

$$\begin{aligned}\Delta U &= nC_V\,(T_2 - T_1) = nC_V\left(\frac{V_2}{V_1}T_1 - T_1\right)\\ &= nC_V T_1\left(\frac{V_2 - V_1}{V_1}\right).\end{aligned}$$

On évalue alors

$$\begin{aligned}Q_{12} &= (U_2 - U_1) - W_{12} = nC_V\,(T_2 - T_1) + nR\,(T_2 - T_1)\\ &= nC_p\,(T_2 - T_1)\end{aligned}$$

un résultat prévisible, puisque le processus est à pression constante.

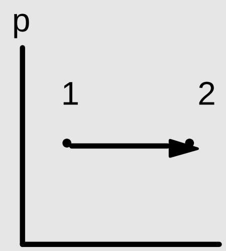


Figure 5.7 ▲

Remarque 5.3

Il est assez simple de construire des transformations isobares. Il suffit que le fluide soit dans un contenant avec un piston libre mais étanche (n = cte) qui assure que la pression dans le contenant est la même que celle d'un environnement extérieur.

À volume constant : isochores : V = constante

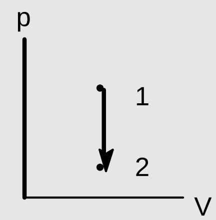


Figure 5.8 ▲

Nous considérons ici une quantité fixe d'un gaz parfait (voir figure 5.8)

Puisque V = cte, $dV = 0$ et alors $\Delta W = W_{12} = 0$. La 1^{ière} loi s'écrira, toujours avec n = cte,

$$\delta Q = dU = nC_V dT \quad \Rightarrow \quad \Delta U = (U_2 - U_1) = Q_{12}.$$

Pour un gaz parfait et n = cte

$$pV = nRT, \quad V = cte \Rightarrow T_2 = \frac{p_2}{p_1} T_1.$$

et alors

$$\Delta U = nC_V (T_2 - T_1) = nC_V \left(\frac{p_2 - p_1}{p_1} \right) T_1 < 0$$

dans une décompression où $p_2 < p_1$.

Dans ce cas le gaz perd de la chaleur au profit de l'environnement, ce qui cause une diminution égale de l'énergie interne. Il n'y aura aucun travail fait sur ou par le gaz.

Remarque 5.4

Pour construire une telle machine, on peut confiner le gaz dans un contenant extrêmement rigide, étanche (n = cte) et indéformable, de telle sorte que le volume du gaz ne change pas. Les limites technologiques font que ceci ne peut être réalisé qu'en deça de certaines pressions, sans quoi le contenant explose ! Ce n'est pas la seule façon comme nous le verrons dans un exemple.

5.5 Cycles thermodynamiques

À partir de la définition du travail fait par un gaz lors d'une (petite) transformation $\delta W = -p\Delta V$, on écrit pour une transformation finie entre des états appelés ici 1 et 2,

$$W_{12} = -\int_1^2 pdV.$$

Si on veut produire une quantité raisonnable de travail, il semble à priori que le volume devra atteindre des dimensions totalement irréalistes. Aussi nous construisons toutes nos machines thermiques avec un retour cyclique à une "situation initiale". Le mouvement de va et vient du piston dans un moteur de voiture en est un bon exemple. De même la rotation d'une turbine peut être découpée en nombre de tours, chaque tour étant équivalent à l'autre. On sait dans les deux cas ci-dessus que le gaz a changé à chaque cycle, mais c'est sans importance, à chaque cycle une même quantité de gaz commence dans le même état. Typiquement

on étudie *un* cycle. Toutes nos machines thermiques sont représentables par un cycle qui en caractérise le mode de construction et de fonctionnement (contrainte extérieure sur le gaz).

Nous en avons illustré un (irréaliste) ici dans le plan *pV*. On peut voir le point • comme donnant l'état correspondant à la "situation initiale" et finale pour un cycle (c'est la même) (voir figure 5.9).

Le travail fait par un cycle est

$$W_c = -\oint pdV.$$

On note immédiatement que le sens dans lequel on parcourt le cycle est important, l'intégrale calculant le travail est égale à la surface à l'*intérieur* de la courbe représentant le cycle. Le résultat sera négatif si le sens est horaire et positif si le sens est anti-horaire. Dans le premier cas le gaz *produit* un travail net, dans le deuxième on fait un travail net *sur* le gaz. Comme pour toute transformation, ce sont des paramètres fixés *extérieurement* qui déterminent le sens. Un moteur de voiture est *construit* pour produire du travail puisqu'on veut qu'il fasse avancer la voiture.

Comme le cycle revient au point de départ, l'état final du gaz est identique à l'état initial. Cela signifie que que toutes les variables d'état reviennent à leur valeur initiale, par exemple $U_f = U_i$, puisque $f = i$ et que U est variable d'état. Effectivement le changement d'énergie interne du gaz sur un cycle est trivial à calculer puisque dU est une vraie différentielle, U étant variable d'état, donc

$$\Delta U = \oint dU = U_f - U_i = 0 \text{ (sur un cycle complet)}$$

Couplé avec l'expression pour la première loi, ce résultat implique que

$$\oint \delta Q = -\oint \delta W \;\Rightarrow\; \sum_{\text{cycle}} \Delta Q \;=\; -\sum_{\text{cycle}} \Delta W \qquad \text{balance globale.}$$

Si le cycle (la machine) fait un travail net, c'est-à-dire $-W_c = \oint pdV > 0 \quad\Rightarrow\quad W_c < 0$, alors la machine aura reçu de la chaleur nette en quantité (absolue) égale, satisfaisant la loi de conservation de l'énergie, puisque de la chaleur positive est de la chaleur reçue. C'est le but d'un moteur ! Dans le cas contraire, si le travail fait sur un cycle est positif, c'est qu'on aura fait, de l'extérieur, un travail sur le gaz. Dans ce cas le gaz aura perdu de la chaleur, c'est l'idée du réfrigérateur, du compresseur.. ! *La forme du cycle et le sens dans lequel il est poursuivi sont fixés extérieurement et reflètent la façon dont* ***cette*** *machine thermique est construite*.

Il peut être amusant de constater que le cycle le plus célèbre ne correspond à aucune machine fabriquée par l'humain. (Notez qu'on peut *dessiner* n'importe quoi comme cycle mais la *construction* d'une machine est contrainte par nos capacités techniques et financières.)

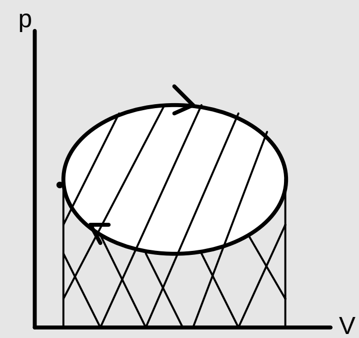


Figure 5.9 ▲

5.6 Cycle de Carnot

Carnot est probablement le créateur de ce que nous appelons la thermodynamique. Il a conçu un cycle constitué de 4 segments ou transformations, ici représentés en sens horaire (moteur) (voir figure 5.10).

Les transformations 12 et 34 sont des isothermes, respectivement à températures T'et T'' constantes durant ces tranformations. 12 est une décompression et expansion à température constante, T', alors que 34 est une compression à température constante, T''. Les branches 23 et 41 sont des adiabatiques, 23 étant une décompression et 41 une compression, les deux se faisant sans échange de chaleur, donc $Q_{23} = Q_{41} = 0$. On peut dès maintenant déduire certaines choses concernant ce moteur. Si le gaz impliqué est un gaz parfait, il obéit à $pV = nRT$ et $U = U(T)$.

La branche 12 est un isotherme où $T_2 = T_1 = T'$, de telle sorte que $U_2 = U_1$ donc $Q_{12} = -W_{12} > 0$ ici puisque décompression, donc $dV > 0$. Ainsi dans 12, le gaz fait une

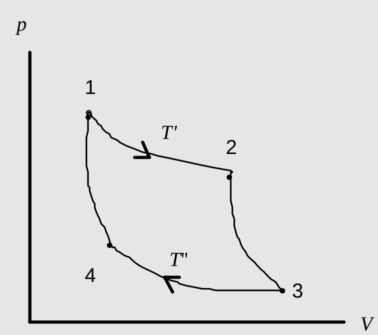


Figure 5.10 ▲

quantité de travail tout en absorbant de la chaleur en quantité égale, son énergie interne ne changeant pas. Cette quantité se calcule facilement

$$\begin{aligned} Q_{12} &= -W_{12} = \int_1^2 pdV = \int_1^2 \frac{nRT'}{V} dV = nRT' \int_1^2 \frac{dV}{V} \\ &= nRT' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \quad , \end{aligned}$$

puisque $V_2 > V_{1.}$ De façon similaire, on ccalcule sur 34

$$Q_{34} = -W_{34} = nRT'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -nRT'' \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) < 0,$$

chaleur rejetée.

Ce moteur "reçoit " une quantité de chaleur Q_{12} et, sur un cycle, fait un travail net que nous noterons W_c tout en rejetant dans l'environnement une quantité de chaleur Q_{34} (perdue). En tant que moteur, nous serons intéressés à calculer son rendement ou efficacité, η, qu'il est logique de définir comme

$$\eta = \frac{\text{travail fait}}{\text{chaleur reçue}} = \frac{-W_c}{Q_{12}} = \frac{-\oint_{\text{cycle}} \delta W}{Q_{\text{reçue}}} \quad .$$

Puisque la variation d'énergie interne sur un cycle est nulle, la chaleur rejetée l'est aux dépens du travail produit. Pour améliorer le rendement, on doit limiter ce rejet de chaleur qui est pour nous une "perte".

Calculons le travail net

$$W_c = \oint_{\text{cycle}} \delta W = \sum_{\text{cycle}} \Delta W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41},$$

où

$$\begin{aligned} -W_{12} &= -RT_1 \log(V_2/V_1) = RT' \log(V_2/V_1) \\ -W_{23} &= nC_V(T_3 - T_2) = nC_V(T'' - T') \\ -W_{34} &= nRT_3 \log(V_4/V_3) = nRT'' \log(V_4/V_3) \\ -W_{41} &= nC_V(T_1 - T_4) = nC_V(T' - T'') \equiv +W_{23} \end{aligned}$$

Ainsi $W_c = W_{12} + W_{34}$.

De plus, rappelons que

$$\begin{aligned} Q_{12} &= -W_{12} = \int_1^2 pdV = \int_1^2 \frac{nRT'}{V} dV \\ &= nRT' \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \end{aligned}$$

Donc

$$\eta = \frac{nRT' \log(V_2/V_1) + nRT'' \log(V_4/V_3)}{nRT' \log(V_2/V_1)}$$

On peut relier $V_2 \leftrightarrow V_3$ et $V_4 \leftrightarrow V_1$ par la loi des transf. adiab., pV^γ =cte. Ici

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \Rightarrow V_3^\gamma = \left(\frac{p_2}{p_3}\right) V_2^\gamma \Rightarrow V_3 = \left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{1/\gamma} V_2$$

Par la loi des gaz parfaits, $p_2 = nRT'/V_2$ et $p_3 = nRT''/V_3$, ce qui permet d'écrire

$$\begin{aligned} V_3 &= \left(\frac{nRT'}{V_2}\frac{V_3}{nRT''}\right)^{1/\gamma} V_2 = \left(\frac{T'}{T''}\right)^{1/\gamma} \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{1/\gamma} V_2 \Rightarrow \\ V_3 &= \left(\frac{T'}{T''}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_2. \end{aligned}$$

De la même façon,$V_4 = \left(\frac{T'}{T''}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1$. On remplace et on obtient

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{T' \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + T'' \log\left[\left(\frac{T'}{T''}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1 / \left(\frac{T'}{T''}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_2\right]}{T' \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \\ &= \frac{T' - T''}{T'} \frac{\log(V_2/V_1)}{\log(V_2/V_1)} \\ &= \frac{T' - T''}{T'}\end{aligned}$$

C'est un résultat classique qui dit que le rendement sera faible si T'' est près de T'. Le rendement maximal, $\eta = 1$, exige que $T'' = 0$ K, ou de façon équivalente que $T' - T'' \approx T'$, ce qui est pratiquement impossible. Carnot savait déjà imposer des limites de rendement aux machines thermiques, sans avoir une formulation ferme de la 2ième loi de la thermo. Il y a une limite de principe au rendement des machines thermiques, conséquence de la différence nécessairement finie entre les deux températures extrêmes, celle du fluide chaud et celle de l'environnement. Ce sera l'essentiel de la seconde loi de la thermodynamique. Il faudra attendre plusieurs décennies et le génie de Clausius pour avoir une formulation mathématique de cette loi. Carnot en connaissait déjà la portée pratique. " On peut chauffer un gaz et extraire du travail de ce gaz chaud, mais il sera impossible d'imposer au gaz de descendre à une température plus basse que celle de l'environnement ambiant ($\sim$ 300˚K). *Il en résultera, en principe, une perte du rendement*." On peut espérer élever la température maximale, mais les hautes pressions qui lui sont associées sont limitées par la technologie et éventuellement, sont limitées en principe par le caractère fini de l'Univers connu ! Quant à abaisser la température inférieure, là aussi il y a une limite de principe puisque la température (corps noir) de l'Univers est de l'ordre de 3˚K. Il ne peut exister d'*environnement* à plus basse température.

En manipulant les expressions ci-dessus, on obtient certains résultats qui peuvent être utiles.

On note, par exemple, le rapport

$$\left|\frac{Q_{\text{recu}}}{Q_{\text{perdu}}}\right| \equiv \left|\frac{Q_{12}}{Q_{34}}\right| = \frac{nRT' \log(V_2/V_1)}{nRT'' \log(V_3/V_4)} = \frac{T'}{T''}$$

facilement calculé à l'aide des expressions déjà obtenues.

Le cycle de Carnot est peut-être le plus célèbre des cycles (machines) thermodynamiques, mais, ironiquement, nous ne savons pas le construire ! Une combinaison de technologies et d'imagination déficientes nous rendent impossible la construction d'une machine de Carnot (qui serait *utile*). Nous savons (sans preuve ici) qu'aucun cycle opérant entre T' et T'' n'aura une efficacité plus grande que le cycle de Carnot.

5.7 Autre représentation

Remarque 5.5

Dans cette section, les Q et W qui apparaissent dans le texte sont des valeurs absolues. Les signes dus à leur direction sont inclus à la main dans les équations.

5.8 Moteur

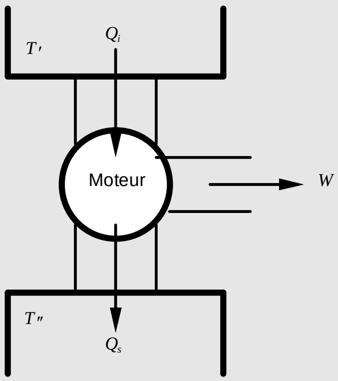


Figure 5.11 ▲

Il est parfois utile, en pensant à des machines, qui transforment chaleur en travail ou vice-versa, de faire le dessin suivant. Pour un moteur de Carnot nous avons la situation ci-dessous.

Le *réservoir* au dessus est à la température (voir figure 5.11)

élevée, T' alors que celui du bas est à basse température T''.Dans un moteur l'intrant calorique Q_i est à haute température et la chaleur de sortie Q_s est à basse température. Le moteur produit un travail W. Les flèches donnent les directions des quantités d'intérêt.

C'est vraiment un cycle de Carnot puisque les échanges de chaleur se font à température constante sur les deux isothermes du cycle.

Par algèbre simple et conservation de l'énergie totale

$$W = Q_i - Q_s$$

Réfrigérateur

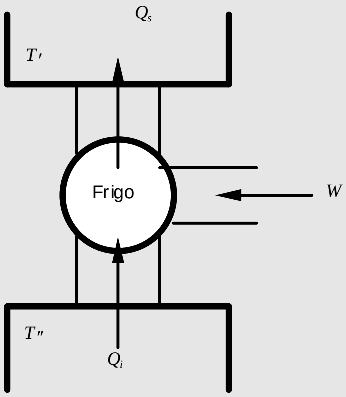


Figure 5.12 ▲

Dans le cas d'un réfrigérateur, on inverse tous les signes et le résultat celui de la figure ci-dessous (voir figure ??).

L'intrant de chaleur est maintenant à basse température et la sortie est à haute température. Le travail est fait *sur* le système, c'est la raison du moteur électrique dans un frigo. La conservation de l'énergie donne ici

$$Q_s = Q_i + W$$

et cette chaleur de sortie doit être dissipée dans l'environnement à température T' (la cuisine). C'est le cas du frigo domestique. Ici, le réservoir du bas représente l'intérieur du frigo (à basse température T'')

Le quantités intéressantes dans le frigo sont la chaleur extraite, Q_i, et ce que ça coûte, ici le travail W.

La pompe à chaleur, devenue populaire ces dernières années est essentiellement un frigo. Elle extrait de la chaleur (dehors) à la basse température, T'', et la rejette (dans la pièce) à haute température,T'. Ici encore on doit faire un travail W qui nous coûte de l'argent. Mais, on voit que la chaleur *utile* est ici Q_s et qu'elle est (en quantité) plus élevée que le travail fait. C'est l'intérêt de la pompe à chaleur, son *efficacité* est clairement plus élevée que un puisqu'on obtient de la chaleur en quantité plus élevée que le travail qu'on y met.

5.9 Autres cycles

Il existe d'autres cycles dont nous parlerons, dans les notes ou en classe. Parmi les cycles qui reproduisent des machines bien connues, on trouve le cycle d'Otto, pour les moteurs à explosion, celui de Diesel (devinez pourquoi), celui de Rankine pour les machines à vapeur, de Brayton pour les turbines à gaz... Les cycles de Ericsson et de Stirling correspondent à des machines quasi mythiques, que nous ne savons pas vraiment construire de façon opérationnellement utile (on peut faire, mais c'est *inutile*), mais qui ont permis d'introduire certains concepts importants, comme la regénération,... qui, à leur tour, ont permis d'améliorer le rendement de *vraies* machines.

Il demeure que le prix des matériaux, leur existence, leur poids,... sont des facteurs qui limitent notre capacité technique à construire des machines plus efficaces, même lorsqu'il n'y a pas de vraies limites théoriques. C'est ce qui limite aussi de généraliser l'utilisation de cycles relativement efficaces, par exemple comme celui de Stirling qui requiert des trans-

formations isothermiques difficiles à réaliser en pratique avec les technologies disponibles.Il reste à imaginer la machine !

5.10 Cycle d'Otto

Le cycle d'Otto est celui généralement utilisé pour modéliser le fonctionnement du moteur à explosion. (Celui utilisé dans les *ottomobiles* !). Nous l'appliquerons ici à l'analyse d'un moteur à deux temps. C'est un moteur basé sur l'utilisation du mouvement de va-et-vient d'un piston dans un cylindre. Le fluide (gaz) est de l'air (*froid* venant de l'extérieur) que nous traiterons comme un gaz parfait et la source de chaleur est l'explosion d'une petite quantité d'essence, permettant de chauffer cette masse d'air, utilisant son oxygène comme comburant. Nous reproduisons ci-dessous les quatre phases du mouvement du piston dans le cylindre (voir figure 5.13)

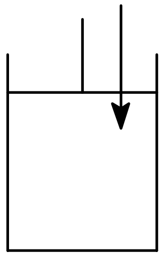


Figure 5.13 ◀▶

1. L'erre du moteur fait que le piston comprime le mélange d'air et d'essence (un peu) dans le cylindre à partir de l'extension maximale du piston (volume maximal) jusqu'à la fin de sa course (volume minimal). Même si cette compression augmente la température du gaz, on posera que la perte de chaleur est faible à travers la paroi du cylindre. On approximera donc ce processus par une compression adiabatique. Nous faisons un travail sur le gaz. Branche 12 (voir figure 5.14).

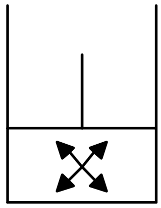
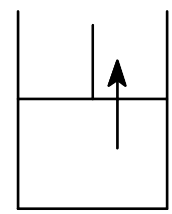


Figure 5.14 ◀▶

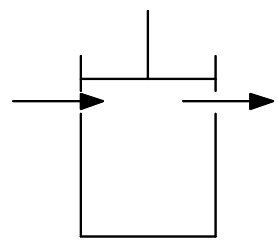
2. À ce moment, la bougie fait exploser le mèlange essence-air, ce qui a pour effet de chauffer *brutalement* l'air dans le cylindre. On assiste à une augmentation *rapide* de la pression et de la température. On posera que cet échauffement est assez rapide pour que le piston n'ait pas le *temps* de se déplacer. Il est d'ailleurs immobile pour un court laps de temps dans cette position, puisqu'il doit changer la direction de son mouvement. On approximera donc en disant que ce processus est à volume constant, $dV = 0$, un isochore.. Branche 23 (voir figure 5.15).

Figure 5.15 ◄►



3. Le gaz maintenant chaud et à haute pression force le piston à se déplacer, augmentant le volume dans le cylindre. Le gaz perdra pression et température. Les pertes à travers la paroi sont relativement faibles. On approximera le processus par une décompression adiabatique. C'est évidemment ici que le moteur produit son travail.. Branche 34 (voir figure 5.16).

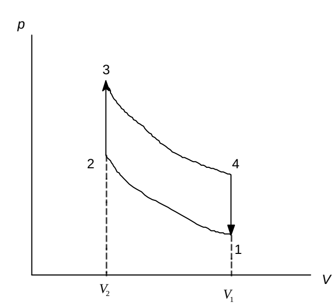
Figure 5.16 ◄►



4. Rendu au maximum de la course du piston, des valves s'ouvrent, ce qui permet au gaz vicié et encore *chaud* de s'échapper et à un nouveau mélange d'air *froid* et d'essence d'entrer dans le cylindre. Le gaz nouveau est à plus basse pression (approximativement la pression atmosphérique) que le gaz vicié et nous assistons donc à un processus qui est assimilable à une décompression du gaz du système. Le piston est au haut de sa course et nous supposons qu'il n'a pas le *temps* de bouger pendant ce processus. Nous allons donc assimiler ce changement de gaz (et retour à la situation initiale) à une décompression à volume constant, $dV = 0$, un isochore.. Branche 41.

Nous sommes maintenant en mesure de tracer dans le plan pV le cycle d'Otto et de voir comment il modélise le moteur à explosion. Ici, V_1 est le volume maximal et V_2 le volume minimal. L'explosion se fait au point 2 (voir figure 5.17).

Figure 5.17 ◄►



1. $\overrightarrow{12}$: Compression relativement rapide, réchauffe et comprime le gaz avec pertes *faibles* à travers la paroi. On approxime par une adiabatique, $\Delta Q = 0$.

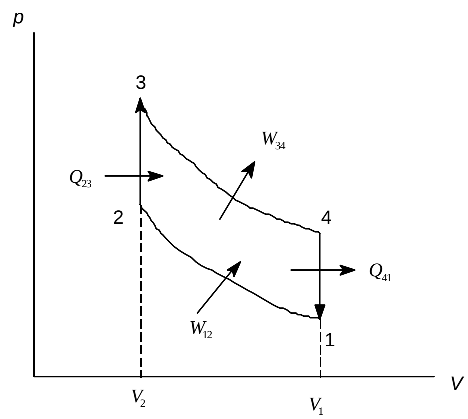
2. $\overrightarrow{23}$: L'explosion *brutale* en 2 cause l'échauffement *rapide* du gaz dont la pression augmente sans que le volume ait le temps de changer. On approxime par un isochore, $dV = 0$.

3. $\overrightarrow{34}$: Le gaz chaud se décomprime en poussant le piston et faisant un travail. Faibles pertes à travers la paroi. Approximé par une adiabatique, $\Delta Q = 0$.

4. $\overrightarrow{41}$: Au sommet du mouvement du piston, les valves s'ouvrent et permettent l'évacuation de l'air vicié encore chaud et l'entrée d'un nouveau mélange *froid* air-essence. Le processus est assez rapide pour l'approximer par un isochore. Le fait que nous changeons les molécules d'air ne change rien à la thermodynamique, sauf pour la chaleur emportée par les gaz viciés encore chauds. Nous sommes revenus à un point qui est identique au point original du cycle que nous venons de compléter.

Puisqu'il n'y a pas d'échange de chaleur sur les adiabatiques et pas de travail sur les isochores, les échanges de chaleur et de travail sont assez faciles à reproduire. Le signe des quantités est donné par les flèches seulement (voir figure 5.18).

Figure 5.18 ◄►



Le travail W_{12} est le travail qu'il faut fournir au mélange air-essence pour le comprimer. La chaleur Q_{23} est celle fournie par l'explosion de l'essence. Le travail W_{34} est le travail fait par le moteur lors de la décompression. La chaleur Q_{41} est celle emportée par les gaz viciés encore chauds.

Il est clair que le travail net *produit par* le cycle est la somme $-W_{12} - W_{34}$ alors que la chaleur *reçue* est Q_{23}. Ainsi, le rendement de ce moteur est

$$\eta = \frac{-W_{12} - W_{34}}{Q_{23}}$$

Il ne reste qu'à calculer les quantités impliquées, ce qui est déjà fait dans les sections antérieures.

$\overrightarrow{12}$ est une adiabatique, $\Delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad dU = \delta W$. Or, pour un gaz parfait,

$$U_{12} = W_{12} = nC_V\left(T_2 - T_1\right) \ > 0$$

donc travail fait sur le gaz (compression du mélange air-essence).

$\overrightarrow{34}$ est une adiabatique aussi et

$$U_{34} = W_{34} = nC_V\left(T_4 - T_3\right) \ < 0$$

donc un travail fait par le gaz (détente du gaz chauffé par l'explosion).

$\overrightarrow{23}$ est un isochore, $dV = 0$, donc $dW = 0$ aussi et

$$U_{23} = Q_{23} = nC_V\left(T_3 - T_2\right)$$

Ainsi, le rendement du moteur est

$$\eta = \frac{T_1 - T_2 + T_3 - T_4}{T_3 - T_2}$$

correctement exprimé comme dépendant des valeurs d'une seule variable (indépendante). On peut changer de variable pour *simplifier* ce résultat, puisque seules deux valeurs du volume

sont significatives. Nous emploierons le fait que les transformations $\overrightarrow{12}$ et $\overrightarrow{34}$ sont des adiabatiques, pour lesquelles nous avons la loi de transformation $pV^\gamma = K =$ une constante. Pour un gaz parfait

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V}$$
$$\therefore \quad pV^\gamma = \frac{nRT}{V}V^\gamma = nRTV^{\gamma-1} = K \quad \Rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = C = \text{ cte}$$

une constante aussi.

Ainsi, sur $\overrightarrow{12}$, nous avons

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

et sur $\overrightarrow{34}$, nous aurons

$$T_3V_3^{\gamma-1} = T_4V_4^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad T_3V_2^{\gamma-1} = T_4V_1^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad T_4 = T_3\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

Remplaçant nous donne

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{T_2\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_2 + T_3 - T_3\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{T_3 - T_2} \\ &= \frac{(T_3 - T_2)\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right]}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

ou

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma} \equiv 1 - r^{1-\gamma} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

où r est appelé le rapport de compression et est défini comme $r = \frac{V_1}{V_2}$.

Pour un gaz comme l'air où $\gamma \cong 1.4, \quad \gamma - 1 \cong 0.4$. La valeur de r pour des moteurs raisonnables se retrouve entre 7 et 10. La première valeur est *basse* et la dernière est *élevée*. Supposons $r = 8$, alors on calcule facilement que

$$\eta \cong 0.57$$

Dans la réalité, il s'agit là d'une valeur très optimiste. Plusieurs des approximations que nous avons faites concernant l'adiabaticité des compression et décompression, l'instant de l'explosion et l'instant de l'ouverture des valves, contribuent toutes à réduire la *surface* à l'intérieur du cycle, donc le travail net fait. Un résultat plus réaliste est de l'ordre de 50% de celui calculé.

La seconde loi, Entropie et quelques conséquences

Chapitre 6

6.1 La seconde loi selon notre perception

Intuitivement, la seconde loi est conceptuellement aussi évidente que la première mais sa concrétisation sous forme quantitative (équations) l'est beaucoup moins. Ici nous voulons refléter le phénomène bien connu que la chaleur se transmet spontanément des corps chauds vers les corps froids, jamais l'inverse. On voit apparaître un élément important et inconnu dans la 1ère loi : une directionalité qui amène une asymétrie dans les transformations.

Vu d'une autre façon, un gaz à 500°C contient de l'énergie qu'il est relativement facile d'extraire. Le même gaz à 10°C contient aussi de l'énergie mais il est intuitivement évident que l'extraire, pour en faire du travail, est beaucoup plus difficile. Ainsi l'énergie (thermique) semble être de "qualité" variant avec sa température, haute qualité signifiant qu'il est facile d'en extraire du travail. Confusément, on sent que tout cela est relié, mais il n'est pas trivial de l'exprimer "quantitativement", ce qui nous permettrait de calculer et de faire des prédictions sur le fonctionnement de nos machines thermiques. Dès Carnot, dans la première moitié du XIXe siècle, on avait un énoncé utilisable de façon pratique mais intellectuellement peu satisfaisant. Cet argument était basé sur le calcul de l'efficacité du cycle de Carnot, opérant entre T' et T'',que nous savons calculer

$$\eta = \frac{-W(\text{produit net sur un cycle})}{Q(\text{reçue sur un cycle})} = \frac{T' - T''}{T'} = 1 - \frac{T''}{T'}.$$

On voit que plus T' est plus grand que T'', plus l'efficacité est élevée. C'est cohérent avec notre perception qu'un gaz à haute température contient de l'énergie de meilleure *qualité*. Si on joint l'énoncé que le cycle de Carnot est le cycle qui, fonctionnant entre deux thermostats donnés, aura la plus haute efficacité thermique, on obtient une règle pratique qui nous donne l'efficacité maximale que peut espérer atteindre un moteur où le gaz opère entre deux températures données. On voit tout de suite que la haute température devra être la plus élevée possible. Cela est généralement limité par la technologie et le coût. C'est la contribution de Carnot à la 2e loi. Les limites pratiques sont de $\sim 40\%$ pour les machines fixes (centrales à vapeur) et de $\sim 30\%$ pour les moteurs de voiture. Un beau "gaspillage".

6.2 L'entropie et la $2^{\text{ième}}$ loi

Plusieurs énoncés existent pour la deuxième loi. Nous en donnerons deux

"Une transformation dont le seul résultat final est de transformer en travail de la chaleur extraite d'une seule source dont la température reste fixe est impossible" (Lord Kelvin).

"Une transformation dont le seul résultat final est de transférer de la chaleur d'un corps à une température vers un corps à une température plus élevée est impossible" (Clausius).

La première loi de la thermodynamique est centrée sur une fonction d'état, U. Il s'avère pratique de trouver une autre fonction d'état autour de laquelle graviterait la $2^{\text{ième}}$ loi. Cette

fonction/variable d'état, on la doit à Clausius qui l'a énoncée autour des années 1850. On l'appelle l'Entropie et on la note S.

On demande à S comme à U d'être des *fonctions d'état extensive*, c'est-à-dire dont la valeur est donnée ou calculable dans chaque état thermodynamique du gaz. Mathématiquement, dS doit alors être une différentielle exacte. Clausius propose de définir $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

$$\left.\begin{array}{ll} S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} & \text{si } 1 \to 2 \text{ est réversible} \\ S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} & \text{si } 1 \to 2 \text{ est irréversible} \end{array}\right\} \quad \Leftrightarrow \quad dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}$$

On doit se rappeler que δQ n'est pas une différentielle et que les intégrales ci-dessus représentent $\lim_{K\to\infty} \sum_{i=1}^{K} \frac{\Delta Q_i}{T_i}$ où on aurait décomposé la transformation en un nombre très grand (N) de micro-transformations, chacune *échangeant* ΔQ_i à température T_i .

La seconde loi s'énonce alors de la façon suivante : *"Dans un système isolé en transformation, S ne peut pas décroître*". C'est *l'énoncé quantitatif* dont nous avions besoin pour exprimer la 2[ième] loi. Il est loin d'être évident ! !

On peut démontrer que, sur un cycle complet constitué de transformations réversibles et découpé en un grand nombre de petits segments de transformation sur lesquels nous obtenons

$$\sum_i^{\text{cycle}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

qui est démontré à la section 5**.** plus bas (tiré du livre de Fermi), que nous écrirons plutôt $\oint_{rév} \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Prenons maintenant deux états, 1 et 2 et relions-les par deux transformations réversibles quelconque, notées A et B (voir figure 6.1).

Le résultat ci-dessus nous dira que

$$\int_{A:1}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B:2}^{1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

et donc

$$\int_{A:1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = -\int_{B:2}^{1} \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \int_{A:1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{B:1}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

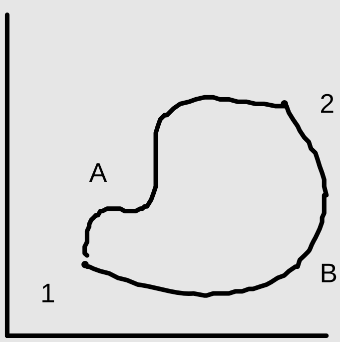


Figure 6.1 ▲

Comme A et B sont quelconque, nous concluons que le calcul de $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ est indépendant du chemin suivi pour passer de 1 à 2. Il devra s'ensuivre mathématiquement que la quantité $\frac{\delta Q}{T}$ est une différentielle (exacte), une condition nécessaire pour que S soit fonction d'état. Nous serons donc justifiés d'écrire, avec $\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \quad \Leftrightarrow \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Si un système se trouve dans son état d'entropie maximale et qu'il est isolé, alors il ne peut pas se transformer spontanément vers un autre état puisqu'il devrait alors réduire son entropie, ce que la 2[e] loi ne permet pas. Par exemple, de l'air tiède décomprimé ne va pas, spontanément se recomprimer vers une température élevée ! Ça semble aller de soi, mais énoncer quantativement ce principe n'était pas simple.

Il est possible d'obtenir pour *dS* une expression plus *utile* pour calculer et qui fasse mieux apparaître le fait que S est fonction d'état, c'est-à-dire que *dS* est une différentielle exacte.

De la 1[ière] loi, nous avons

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV$$

et donc $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$.

Pour un *gaz parfait* et avec $n = $ const, alors $dU = nC_V dT$, ce qui donne

$$\delta Q = nC_V dT + pdV$$

et donc

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

une différentielle exacte pour une variable extensive.

Si on intègre, on obtient $S = nC_V \log T + nR \log V +$cte

Ce résultat est "troublant" puisqu'il fait apparaître des log dont les arguments ont des dimensions. Strictement *cette expression n'a pas de sens !* Heureusement, la seule chose (la vision quantique de la matière corrige cet énoncé) qui ait un intérêt est la différence d'entropie entre deux états, 1 et 2, $\Delta S = S_2 - S_1$. Correctement nous calculerons donc

$$\begin{aligned} \int_1^2 dS &= S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(nC_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} \right) \\ &= nC_V \log \frac{T_2}{T_1} + nR \log \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

toujours pour n constant. Ici les arguments des log sont des rapports et n'ont pas de dimension. La fonction log est maintenant évaluable.

Mathématiquement, on peut néanmoins écrire

$$\begin{aligned} \int_1^2 dS &= \underbrace{nC_V \log T_2 + nR \log V_2}_{S_2} - \underbrace{(nC_V \log T_1 + nR \log V_1)}_{S_1} \\ &= S_2 - S_1 \end{aligned}$$

qui illustre explicitement que *dS* est différentielle exacte, donc que S est fonction d'état.

Exemple 6.1

Deux systèmes contiennent la même quantité du même gaz parfait. Le premier est dans l'état 1, alors que l'autre est dans l'état 2. Supposons que les deux états soient sur le même isotherme, i.e que les deux masses de gaz soient à la même température, donc en contact thermique avec le même thermostat (voir figure 6.2). Ils contiennent tous les deux la même énergie interne, puisqu'ils sont à la même température. L'état 1 est à haute pression dans un petit volume alors que l'état 2 correspond à une basse pression et un grand volume. Énergétiquement parlant, le système peut évoluer aussi bien de l'état 1 vers l'état 2 que de l'état 2 vers l'état 1. Nous savons bien qu'il n'en est rien. En effet, il est (OU DEVRAIT ÊTRE) évident que le système 2 ne va *pas* spontanément se comprimer !

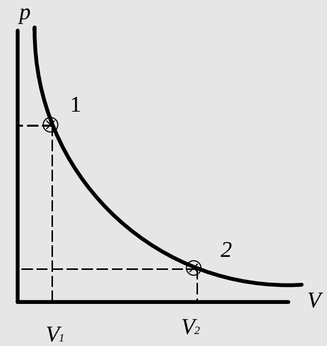


Figure 6.2 ▲

Les deux états *peuvent être vus* comme deux états du même système se transformant, disons de 1 à 2 en suivant la transformation isothermique (réversible) reliant les deux états. Cela permet d'utiliser l'expression développée pour calculer la variation réversible d'entropie. Comme, d'autre part, l'entropie est fonction d'état, le résultat restera valable même si la transformation n'a pas été réversible.

Utilisant la formule développée pour une transformation réversible, mais avec T une constante, donne, de 1 vers 2

$$S_2 - S_1 = nR \log \frac{V_2}{V_1} > 0$$

du fait que $V_2 > V_1$.

Il devrait aussi être évident que le système dans l'état 1 a la capacité de faire isothermiquement un travail sur l'environnement pour se retrouver dans l'état 2, mais que le système dans l'état 2 ne peut pas spontanément faire *quelque chose* et se retrouver dans l'état 1 parce que cela représenterait une diminution spontanée d'entropie, une impossibilité selon notre énoncé quantitatif de la 2ième loi.

Il est évidemment possible de ramener le système #2 dans l'état du #1, mais *il faudra effectuer un travail* sur ce système pour y arriver. Ce ne sera pas spontané.

Il est donc possible de diminuer l'entropie d'un *sous*-système, mais il faut alors agir dessus *de l'extérieur*. L'environnement devient alors un agent actif, d'où le nom de sous-système utilisé ci-dessus, le système physique complet comprenant alors la masse de gaz et l'environnement. C'est ce qui a rendu possible l'évolution et l'apparition de la vie sur Terre. La vie est un état ordonné, donc de "basse " entropie. Le Soleil a essentiellement fourni l'énergie de l'extérieur afin de diminuer l'entropie de (au moins une partie) de notre écosystème terrestre de façon à rendre possible l'établissement de cet état (local) de *basse* entropie. L'entropie du Soleil, elle, augmente suffisamment pour que $\Delta S_{TOTAL} \geqslant 0$. Donc, pour le système total, constitué de la Terre et du Soleil, l'entropie a augmenté, malgré qu'elle ait

diminué sur le sous-système Terre

Exemple 6.2

Retournons au moteur de Carnot. C'est un cycle constitué de transformations réversibles. Après un cycle complet de ce moteur idéal, nous revenons au même état et donc il n'y a aucune variation nette de l'entropie du gaz (ni d'aucune variable d'état du système gazeux). Il manque néanmoins ici un élément dont nous n'avons pas tenu compte, deux éléments en fait, les thermostats à T' etT''. Puisque l'entropie est une fonction d'état, en complétant un cycle le gaz revient à son état initial et donc, sur un cycle, $\Delta S_{gaz} = 0$. Par ailleurs, le thermostat à température élevée, T', *perd* de la chaleur en quantité $|Q_{12}|$ à cette température, il subit donc un changement (baisse) d'entropie donné par

$$\Delta\hat{S} = -\frac{|Q_{12}|}{T'} = -\frac{nRT'}{T'}\log\frac{V_2}{V_1} = -nR\log\frac{V_2}{V_1}, \qquad (V_2 > V_1)$$

alors que le réservoir à basse température, T", *reçoit* de la chaleur en quantité $|Q_{34}|$ à cette température, il subit donc un changement (hausse) d'entropie donné par

$$\Delta\check{S} = +\frac{|Q_{34}|}{T''} = nR\log\frac{V_3}{V_4}, \qquad (V_3 > V_4)\,.$$

Le changement d'entropie de l'"univers" , ?S , par cycle d'opération du moteur de Carnot est donc

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta\hat{S} + \Delta\check{S} \\ &= nR\left[\log\frac{V_3}{V_4} - \log\frac{V_2}{V_1}\right] = nR\log\frac{V_3V_1}{V_4V_2}\end{aligned}$$

Rappelant les résultats de la section 5.7 et remplaçant, nous obtenons

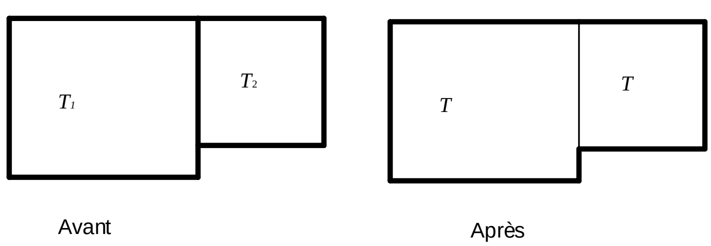
$$\Delta S = nR\log\left[\frac{\frac{T'}{T''}V_2V_1}{\frac{T'}{T''}V_2V_1}\right] = nR\log(1) = 0.$$

L'ensemble du processus, incluant moteur et thermostat, est réversible. Il suffit de fournir du travail et la machine marchera "à l'envers" c'est-à-dire sera un réfrigérateur.

Exemple 6.3

Imaginons deux quantités de gaz, contenues dans des contenants isolés différents. Dans un cas nous avons n_1 kmole de gaz occupant un volume V_1 à température et pressionT_1 et p_1. Nous avons de même n_2, V_2, T_2 et p_2 pour le deuxième. Les deux températures sont différentes, disons $T_1 > T_2$. Les deux systèmes sont initialement chacun dans un état thermodynamique (équilibre).
Nous plaçons les deux contenants en contact et rendons perméable à la chaleur sur la face commune aux deux et qui les sépare (voir figure 6.3).

Figure 6.3 ◄►



Il est intuitivement évident qu'après un certain temps la température devient égale à T dans les deux contenants, où *chaque* système revient à un état d'équilibre (nouveau) avec

$$T_2 < T < T_1.$$

avec $T_2 = T_1 + t$.
Nous posons la question de la réversibilité globale du système complet. Force est alors de constater que, vue de façon globale, la transformation n'est pas réversible, puisqu'on ne peut identifier une pression et une température pour tout le système *pendant* la transformation. La transformation, globalement, ne

procède donc pas par des états thermodynamiques. En fait, même l'état statique final n'est pas globalement un état thermodynamique puisqu'on ne peut toujours pas y définir une seule pression !
Cependant, énergie et entropie sont des variables extensives qui ont valeur en TOUT état. Pour les calculer, il faut ici décomposer la transformation en éléments réversibles. Nous savons qu'étant extensives, elles peuvent s'écrire au total

$$U = U_G + U_D$$
$$S = S_G + S_D$$

Or, pris séparément, il est possible de *voir* les transformations à gauche et à droite comme ayant été suffisamment lentes pour avoir suivi des cheminements réversibles, les pressions et températures pouvant être définies séparément dans chacun de ces sous-systèmes. L'état final de chaque sous-système est un état thermodynamique. C'est ce qui nous *permettra* de calculer énergie et entropie pour l'ensemble, comme la somme des entropies, utilisant les expressions thermodynamiques individuellement à gauche et à droite. Comme il s'agit de fonctions *d'état*, le résultat sera valide même si les transformations n'ont pas été réversibles.
Il n'y a aucun travail de fait et aucune chaleur ne s'échappe, de telle sorte que l'énergie interne totale est une constante : avant = après, donc, utilisant les expression individuelles pour le gaz parfait, nous obtenons

$$\begin{aligned} n_1 C_V T_1 + n_2 C_V T_2 &= (n_1 + n_2)\, C_V T \;\Rightarrow \\ T &= \frac{n_1 C_V T_1 + n_2 C_V T_2}{(n_1 + n_2)\, C_V} = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{(n_1 + n_2)} . \end{aligned}$$

De la même façon, on peut calculer le changement d'entropie des réservoirs de gauche, ΔS_G, droite, ΔS_D , et évaluer le changement total d'entropie $\Delta S = \Delta S_G + \Delta S_D$.
Pour simplifier les calculs et sans changer qualitativement le résultat, nous allons prendre

$$n_1 = n_2 = n \;\Rightarrow T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

De plus, V_1et V_2 sont constants. Dans ce cas, la première loi donne (voir section 5.5.)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + 0 = \frac{nC_V\, dT}{T}$$

et intégrant, on obtient, d'abord à gauche et ensuite à droite

$$\Delta S_G = nC_V \log\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right) , \quad \Delta S_D = nC_V \log\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2}\right)$$

et faisant la somme

$$\Delta S = nC_V \log\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}\right) = nC_V \log \frac{(2T_2 + t)^2}{4T_2\,(T_2 + t)}$$

où $T_1 = T_2 + t,\ t \geqslant 0$.
Il est assez simple de démontrer que l'argument du $\log$ croît de façon monotone, de 1 à ∞ pour t variant dans le domaine $[0, \infty]$. En effet, appelons $f(t)$ cette fonction, argument du log, alors

$$f(0) = 1,\ f(\infty) = \infty$$

et, de plus on calcule

$$f'(t) = \frac{t(2T_2 + t)}{4T_2\,(T_2 + t)^2} = 0$$

toujours pour tout $t = 0$. Q.E.D.
Ainsi le $\log$ est toujours positif et l'entropie augmente, le cas $t = 0$, avec $\Delta S = 0$, correspondant au cas où les deux réservoirs sont initialement à la même température et restent à cette température.
Ainsi, pour $T_1 > T_2$ ou vice-versa, il y a augmentation d'entropie. Le système *ne peut pas* retourner spontanément à la situation "Avant" parce qu'il est isolé et que ce retour signifierait une diminution spontanée d'entropie, ce que ne permet pas la seconde loi. Nulle part dans la littérature scientifique trouve-t-on rapporté qu'un tel résultat ait été observé.
Ce processus n'est donc pas *spontanément* réversible. L'entropie de la *situation* finale est plus élevée que celle de la *situation* finale et le système global est isolé. Le retour signifierait une diminution d'entropie dans un système isolé en transformation, ce qui contredit l'énoncé quantitatif de la deuxième loi.

Exemple 6.4
Irréversibilité due à la friction

Reprenons la description d'une transformation entre deux états donnés, 1 et 2. Divisant cette transformation en microsegments, nous pouvons écrire, si la transformation est réversible, c'est-à-dire parfaite ou idéale

$$\Delta S_{12} = \sum_{i}^{transf} \frac{\Delta Q_i}{T_i}.$$

Supposons maintenant que nous ajoutions un peu de réalisme en ajoutant un peu de friction lors des "mouvements" de compression et décompression. Cette friction causera un échauffement de l'enveloppe et perte d'énergie du fluide vers l'environnement sous forme de chaleur en quantité, disons δQ (considérée > 0). Cela rend la transformation irréversible, cette chaleur n'étant évidemment pas récupérable pour chauffer le gaz. En autant que le gaz soit concerné, cette chaleur est perdue et donc *négative*. Si on l'ajoute dans le côté droit de l'expression ci-dessus, elle en *réduit* la valeur. Le côté gauche, lui, ne change pas puisque l'entropie est une fonction d'état dont la valeur en un état dépend de cet état, mais pas de la façon d'y parvenir. La gauche n'a pas changé alors que la droite a diminué, l'équation devient donc, pour un processus *irréversible* entre deux états donnés,

$$\Delta S_{12} > \sum_{i}^{transf} \frac{\Delta Q_i}{T_i}.$$

Nous savons qu'un processus dans lequel il y a de la friction est irréversible. On conçoit mal comment on pourrait récupérer l'énergie qui est perdue pour chauffer l'environnement et on doit la considérer perdue dans ce processus.
Dans un moteur de voiture, par exemple, cette chaleur perdue par friction dans le moteur est d'abord transmise à un liquide de refroidissement et ensuite rejetée dans l'environnement par l'entremise du radiateur. (Il y a aussi d'autres pertes de friction, dans le système d'entraînement, au contact pneus-route,...). Essayez d'imaginer un mécanisme pour la récupérer ! ! !
Dans une centrale thermique, où les quantités de chaleur rejetées sont considérables, on favorise généralement des rejets dans un cours d'eau de bon débit ou directement dans l'atmosphère à l'aide de ces échangeurs en forme de cheminées géantes évasées.

6.3 Quelques conséquences

L'entropie S et l'énergie U, sont des fonctions d'état extensives. Or nous disposons déjà d'un ensemble complet de variables d'état avec nos variables de départ, p, V, n, T dont l'équation d'état ne laisse que trois variables comme indépendantes. L'arrivée de ces nouvelles fonctions/variables d'état, comme U et S, n'a pas augmenté le nombre de degrés de liberté de notre masse de gaz. Il faut donc s'attendre à ce que S, comme U, soit exprimable comme une fonction de nos variables de départ. Dans ce cas, nous aurons, gardant V, n et T comme indépendantes

$$U = U(V, n, T) \quad \text{et} \quad S = S(V, n, T)$$

Une première conclusion est que nous pouvons inverser ces dernières équations et isoler deux des anciennes variables en fonction des *nouvelles* . Par exemple, on pourrait extraire

$$V = V(n, U, S) \text{ et } T = T(n, U, S)$$

Cela signifie qu'on utiliserait comme ensemble complet de variables indépendantes l'ensemble $\{n, U, S\}$. À priori, ce ne semble pas aussi pratique et n'est certainement pas aussi intuitif comme ensemble, mais certaines situations pourraient favoriser ce choix. En effet, nous ne disposons pas d'*entropimètre*, donc l'utilisation de S comme variable indépendante peut sembler *étrange*. Elle est néanmoins possible et s'avère parfois utile.

Un deuxième résultat apparaît dans le calcul des différentielles. Par exemple, pour $S(V, n, T)$, on obtient

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,T} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{n,V} dT + \left.\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{V,T} dn$$

On explicite souvent en thermo les variables gardées constantes lors du calcul des dérivées partielles. C'est très important parce que ces dérivées partielles sont des quantités *mesurables* (en principe tout au moins), auquel cas les variables gardées constantes doivent l'être lors de

la mesure. Cela contraint et définit l'allure du montage expérimental qui doit être utilisé. Ces indices inférieurs ne sont pas seulement mathématiquement importants, ils le sont aussi physiquement puisqu'ils nous disent comment construire le montage expérimental. C'est très concret ! Par exemple, le taux de variation $\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{n,V}$ est mesuré pour un gaz dans une enceinte étanche et de volume constant (rigide).

6.4 Entropie d'un gaz parfait

Nous avons obtenu l'expression générale à n constant pour la différentielle de S

$$dS = nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

Dans un gaz parfait, l'expérience et la physique statistique nous disent que

$$C_V = \frac{3R}{2} \qquad \text{et que} \qquad pV = nRT.$$

Utilisons ces résultats pour calculer la variation d'entropie entre un état de départ ou référence que nous noterons avec l'indice 0 et un état quelconque. la différentielle devint

$$dS = \frac{3nR}{2}\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}.$$

Intégrons maintenant entre l'état de référence et un état final quelconque

$$\int_{S_0}^{S} dS = \frac{3nR}{2}\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T} + nR\int_{V_0}^{V}\frac{dV}{V}$$

ce qui donne

$$S - S_0 = \frac{3nR}{2}\log\frac{T}{T_0} + nR\log\frac{V}{V_0} = nR\log\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{V_0}\right].$$

Pour un gaz parfait

$$\frac{V}{V_0} = \frac{p_0}{p}\frac{T}{T_0}$$

et il devinet possible d'écrire l'expressiontout aussi valable

$$S - S_0 = nR\log\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right].$$

Il est parfois utile de réécrire $S_0 = nR\zeta_0$, parmettant l'expression suivante pour S

$$S = nR\left\{\zeta_0 + \log\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right]\right\} \tag{6.1}$$

6.5 Complément (démonstration)

Au début du chapitre on dit qu'il est possible de démontrer que, sur un cycle, on a $\sum_i^{\text{cycle}} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0$.

Il s'avère que ce résultat est d'une importance capitale puisqu'il permet de démontrer que S est une fonction d'état. La démonstration de ce résultat vaut donc qu'on s'y arrête un peu.

Nous reprenons ici celle qui apparaît dans “Thermodynamics de Fermi”.

Soit un cycle C que je divise en N “petits” segments, chacun *recevant* une chaleur Q_i à une température T_i (les segments sont petits). À chaque segment j'associe un cycle de Carnot, noté C_i, opérant entre T_i et une température T_0 et qui *rejette* une chaleur Q_i à la températureT_i. Cela signifie simplement que la quantité Q_i est affublée d'un signe différent dans C et dans C_i (voir figure 6.4).

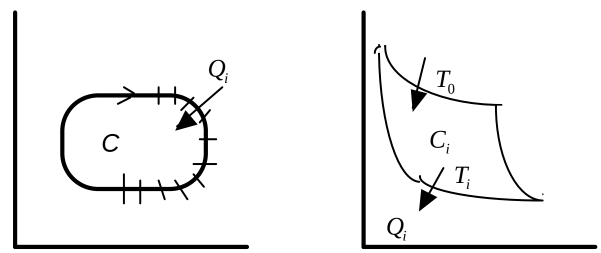
Chaque cycle de Carnot reçoit donc une quantité de chaleur $Q_{i,0}$ donnée par

$$Q_{i,0} = \frac{T_0}{T_i} Q_i.$$

Considérons comme une seule transformation totale l'ensemble de ces cycles. L'échange net de chaleur à chacune des *sources* à T_i est nul, parfaitement contrebalancé entre C et les C_i. La source à T_0, par contre fournit une chaleur totale donnée par

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{N} Q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i}$$

Figure 6.4 ◀▶



Notre transformation totale est composée de cycles sur chacun desquels $\Delta U = 0$, donc sur chaque cycle $\Delta W_{\text{cycle}} = -\Delta Q_{\text{cycle}}$. Cette transformation totale est elle même un cycle où cette même loi s'applique. Mais il s'agit d'un cycle en contact avec un seul réservoir à température T_0 duquel il reçoit une chaleur totaleQ_0. Si Q_0est positif, le travail net total fait sera positif. Cela voudra dire qu'une *machine* a réussit à transformer de la chaleur en travail en n'étant en contact qu'avec un seul réservoir à température T_0. Cela contredit la deuxième loi, plus particulièrement l'énoncé de Lord Kelvin. Donc nous devons avoir

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{N} Q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0.$$

Si nous reprenons la même discussion en changeant le sens de tous les cycles, nous obtiendrons exactement la même équation mais Q_0 aura changé de signe ! La seule façon d'y arriver est de ne conserver que l'égalité, ce qui donne

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{N} Q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

6.6 Calcul de la variation d'entropie dans certaines transformations

Lors des transformations, l'entropie du gaz change puisque c'est une variable d'état. Ce changement peut être calculé. Les transformations étudiées ici sont réversibles, de telle sorte que l'expression déjà obtenue

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

s'applique avec le signe d'égalité. Nous calculons la variation d'entropie sur certaines transformations.

Transformation adiabatique

Il est trivial de voir, puisqu'ici $\delta Q = 0$ que

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \equiv 0$$

C'est pour cette raison que plusieurs auteurs utilisent l'expression *isentropique* au lieu de adiabatique.

Transformation isothermique

Cette transformation se fait à température constante, $dT = 0$, donc pour un gaz parfait, sur l'hyperbole $pV =$ cte, lorsque la quantité de gaz est gardée constante, $n =$ cte.

Nous voulons calculer

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

entre deux points de l'isotherme. Il est plus facile de faire appel à la première loi, où $dU = 0$ pour $dT = 0$, donc

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad \delta Q = -\delta W = pV$$

ce qui donne

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{pdV}{T}.$$

Or, pour un gaz parfait, $pV = nRT$, donc

$$p = \frac{nRT}{V} \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{pdV}{T} = \frac{nRTdV}{VT} =$$

et

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR\int_1^2 \frac{dV}{V} = nR\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Potentiels thermodynamiques et énergies libres

Chapitre 7

7.1 Retour sur les variables thermodynamiques

Au départ, nous avons identifié 4 variables, p, V, n, T, que notre expérience nous a indiquées comme nécessaires et suffisantes pour décrire l'état d'un gaz en équilibre thermodynamique. Nous les avons appelées variables d'état parce qu'elles décrivent l'*état* du gaz. Nous avons vu apparaître des fonctions d'état, spécifiquement U et S , dont la valeur ne dépend également que de l'état du gaz. En fait, les variables originales et les fonctions, toutes d'état, jouent un rôle similaire. On ne peut pas vraiment les différencier, du moins mathématiquement. En Physique, elles correspondent à des quantités mesurables, même si la mesure de, par exemple, l'entropie est moins *évidente* que la mesure de la pression.

Nous avons une équation d'état, initialement écrite comme

$$f(p, V, n, T) = 0$$

ce qui ne laisse que trois variables indépendantes pour décrire l'état du gaz. On en fixe trois, la quatrième est automatiquement fixée. Nous avons donc jusqu'ici un total de six variables/fonctions dont seulement trois indépendantes. Les trois autre ne sont pas de *trop*, elles sont *utiles*. Mais on SAIT qu'elles peuvent être exprimées en fonction des trois indépendantes. Jusqu'ici, nous avons travaillé en fixant n (ça laisse deux variables indépendantes) nous avons alors obtenu

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

où T et V sont les variables indépendantes, $S = S(T, V)$, où clairement S apparaît comme fonction des variables T et de V que nous avons donc prises comme les deux variables indépendantes, sans le dire explicitement. Nous avons donc pris S comme une fonction de T et de V et écrit, sans le dire explicitement que $S = S(T, V)$. Sans fixer n, nous aurions pu choisir $S = S(T, V)$, ce qui aurait donné, définissant le potentiel chimique μ (intensif)

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV + (?)\, dn = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV - \frac{\mu}{T} dn$$

Pour un gaz parfait, par exemple, nous savons qu'à $n =$ const.,

$$dU = nC_V dT \quad \Leftrightarrow \quad U = nC_V T$$

On peut donc remplacer et obtenir

$$dS = \frac{nC_V}{U} dU + \frac{nR}{V} dV,$$

ici $S = S(T, V)$ où S apparait maintenant comme une fonction de U et de V. Tout un changement, puisqu'ici U et V sont considérés comme indépendants, donc comme représentant nos mesures de base sur le gaz.

7.2 Changement de variable

Que doit-on choisir comme variables indépendantes représentant les mesures de base à effectuer sur le gaz pour en définir l'état ? Celles que vous voudrez et ce choix est souvent influencé par les circonstances, les quantités qui nous intéressent ou que nous pouvons mesurer facilement ou par les processus étudiés. On pourrait avoir U, S et n comme variables indépendantes. Dans ce cas toutes les autres seraient des fonctions de ces trois-là, ce qui donnerait

$$\begin{aligned} p &= p(U,S,n) \\ V &= V(U,S,n) \\ T &= T(U,S,n) \end{aligned}$$

Il est bon de noter que ces expressions sont des équation d'état reliant entre elles une variable dépendante et les variables indépendantes.

En général, T est plus facile à mesurer que S , mais S est facile à garder constant. Il peut paraitre étrange que l'on doive déterminer S, U et n pour obtenir T. Ce n'est pas nécessairement intuitif, mais c'est strictement correct. Voyons quelques exemples en vrac.

Pour une transformation réversible,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \delta Q = TdS$$

et donc, à n constant

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV \tag{7.1}$$

Ici on a supposé $n =$ const. Si ce n'est pas le cas, on attend $U \sim n$, (U et n extensives) et on pourra écrire

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \tag{7.2}$$

où μ est un coefficient de proportionnalité qui porte le nom de "potentiel chimique". C'est en fait une variable intensive, au même titre que T ou p. Son interprétation est donnée par sa définition

$$\mu = \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V}$$

qui dit que le potentiel chimique est l'énergie dont augmente le gaz lorsqu'on lui injecte dn kmole de gaz nouveau, tout en gardant constant le volume de l'enceinte et en interdisant les échanges de chaleur avec l'environnement.

On notera ci-dessus que dU est donné en fonction des différentielles de 3 quantités extensives, S, V,et n et que les coefficients sont trois quantités (variables) intensives, T, p et μ. Ce n'est pas une nécessité. Ce qui est sûr, c'est que dans cette expression pour U, les trois variables considérées indépendantes sont S, V, et n. A priori, le choix de S comme variable indépendante peut sembler étrange, l'entropimètre n'existant pas, ce qui semblerait diminuer l'intérêt de cette variable comme variable indépendante. L'opération est cependant complètement légitime.

Nous avons besoin, nous l'avons déjà dit, de 4 variables thermodynamiques, p, V, T, n et d'une équation d'état $f(p, T, V, n) = 0$ qui n'en laisse que trois indépendantes (deux si on fixe n). Également, deux fonctions d'état (pour l'instant), U, S, sont à priori dépendantes des trois variables restantes. Nous pourrions écrire $U(p, T, n)$ ou $U(T, n, V)$ ou $U(p, T, V)$... et la même chose pour S.

On peut aller une étape plus loin et considérer, par exemple

$$U = U(p,T,n) \quad \text{et/ou} \quad S = S(n,V,p)...$$

comme des transformations de variables permettant d'éliminer, disons p au profit de U , en écrivant $p = p(U, T, n)$ ou encore V au profit au profit de S par exemple, en écrivant $V = V(S, n, p)$. On voit d'ailleurs que notre éq.(7.2)

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

implique que U est une fonction de S, V, n, c'est-à-dire ici $U = U(S, V, n)$ où S apparaît comme une *variable* indépendante. Nous n'avons parlé, à date, que de changement de variable, où une équation permet d'isoler une variable au profit d'autres variables et est en-

suite remplacée dans une expression existante. Cependant, $U(S, V, n)$ ou $U(p, T, n)$ ou... reste l'énergie interne et garde la même valeur numérique dans un état donné. Sa nature et sa valeur sont inchangées.

7.3 Transformation de Legendre

Ici, nous irons “plus loin” que la simple substitution de variable. Nous allons créer de *nouvelles fonctions*. Historiquement, certaines de ces fonctions se sont avérées très utiles en physique, en chimie, en génie,... et ont survécu. Nous allons d'abord introduire l'outil mathématique qui les génère.

Il est ici pratique de rappeler la transformation (mathématique) de Legendre que nous esquissons maintenant. Imaginons une fonction L dépendant (pour simplifier) de deux (familles de) variables,u, v, donc $L = L(u, v)$. On peut écrire alors

$$dL = \frac{\partial L}{\partial u}du + \frac{\partial L}{\partial v}dv$$

où

$$\frac{\partial L}{\partial u} = \left.\frac{\partial L}{\partial u}\right|_v$$

c'est-à-dire calculé à v constant, etc.

Définissons une quantité p (pas la pression nécessairement) par

$$p = \frac{\partial L\left(u,v\right)}{\partial v} = p\left(u,v\right) \quad \underset{\text{inversé}}{\longrightarrow} \quad v = v\left(u,p\right).$$

Il est souvent utile en Physique (mécanique, thermodynamique...) de définir une nouvelle fonction, disons H, qui dépend de u et p, en lieu et place de L qui dépend de u et v. Cette définition prend souvent la forme d'une transformation dite de Legendre. On peut ainsi “remplacer” v par p dans une nouvelle fonction H, définie par

$$H\left(u,p\right) = \pm\left[v(u,p)p - L\left(u,\, v\left(u,p\right)\right)\right].$$

On peut choisir $+$ ou $-$ au goût. En thermo c'est généralement $-$ et en mécanique c'est généralement $+$. Ici nous prendrons le $-$. On calcule immédiatement la différentielle

$$\begin{aligned} dH &= -vdp - pdv + dL \\ &= -vdp - pdv + \frac{\partial L}{\partial u}du + \frac{\partial L}{\partial v}dv \\ &= -vdp - pdv + \frac{\partial L}{\partial u}du + pdv \end{aligned}$$

donc

$$dH = -vdp + \frac{\partial L}{\partial u}du \quad \Rightarrow \quad H = H\left(u,p\right)$$

le résultat recherché qui vérifie que H est une fonction de μ et de p.

Dans ce cas, a priori

$$dH = \frac{\partial H}{\partial u}du + \frac{\partial H}{\partial p}dp \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial H}{\partial u} = \frac{\partial L}{\partial u}, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = -v$$

ce qui permet de “calculer” H. En fait, il est plus simple de l'évaluer à partir de sa définition initiale

$$H = -v(u,p)p + L\left(u,\, v\left(u,p\right)\right) = H\left(u,p\right).$$

Passer de L à H ne perd pas d'information, on la stocke simplement de façon différente. Si on démarre avec $L = L(u, v)$, on peut représenter ça dans un espace à trois dimensions, d'axes L, u, v (voir figure 7.1).

Dans cet espace, $L = L(u, v)$ définit une surface puisque le choix de u et de v fixe la valeur de L. La quantité $p = \frac{\partial L(u,v)}{\partial v} = p\left(u,v\right)$ donne la pente de L sous variation de v lorsque u est gardé constant. Prenons une coupe de notre espace à trois dimensions avec u

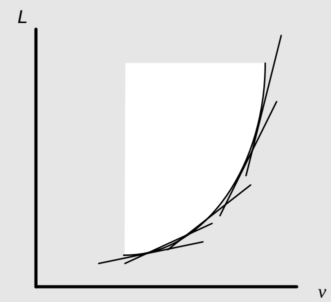


Figure 7.1 ▲

constant. La coupe de la surface donne ici une courbe et on voit que la connaissance de p en tout point de cette courbe nous dit tout ce qu'il est possible de savoir sur le comportement de cette courbe qui est simplement l'enveloppe de pentes. Nous n'avons pas perdu d'information, nous l'avons stockée de façon différente.

7.4 Introduction physique

Une quantité de gaz (parfait) à température T contient une énergie interne $U = nC_V T$, avec la convention que l'énergie interne est nulle à température zéro. En contact avec un "environnement" ce gaz pourra transformer une partie de cette énergie en travail. Par exemple tout transfert d'énergie sous forme de travail devra s'arrêter dès que le gaz aura atteint la température du milieu, disons T_0. Le gaz aura alors perdu une quantité d'énergie interne dont la valeur absolue est $nC_V\,(T - T_0)$.

C'est la quantité *maximale* de travail qui aura été produit. En fait, ce changement d'énergie aura probablement fourni à l'environnement une quantité de travail, W, et rejeté une quantité de chaleur, Q. Nous sommes généralement intéressés par le travail et toute cette chaleur rejetée est, à toute fin utile, "perdue". Ce serait *idéal* de transformer en travail toute cette énergie interne perdue par le gaz, mais c'est en général impossible

C'est ici que jouent également un rôle les autres variables, paramétrées extérieurement, comme la pression de l'environnement contre laquelle doit se faire ce travail. Historiquement, cette capacité à produire du travail est ce qui a popularisé l'utilisation des "potentiels thermodynamiques" ou "énergies libres". Ces quantités sont très utiles aux ingénieurs, physiciens, chimistes,... Elles nous donnent la quantité d'énergie interne *libre* d'être transformée en travail dans un processus dont les caractéristiques sont fixées (par les autres variables).

On parle parfois également de qualité de l'énergie, en étendant la discussion à d'autres formes d'énergie. Par exemple 10 J d'énergie électrique peuvent fournir 9,5 J de travail, alors que la même quantité d'énergie thermique ne fournira (en pratique) que 4 J de travail. On dit que l'énergie électrique est de meilleure qualité, elle "contient" plus d'énergie libre (capable de faire du travail).

7.5 Potentiels thermodynamiques

Nous avons déjà déterminé qu'il est possible d'écrire $U = U(S, n, V)$, donc

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,n} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V} dn$$

où

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dn \\ &\Downarrow \\ T\,(S,V,n) &= \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} \\ -p\,(S,V,n) &= \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,n} \\ \mu\,(S,V,n) &= \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V} \end{aligned}$$

qui nous donnent les *équations d'état* où T, P et V sont donnés en fonction de S, V et n.

Énergie libre de Helmholtz

Par transformation de Legendre nous allons passer d'une fonction $U = U(S, n, V)$ à une nouvelle fonction $F = F(T, V, n)$. Pour ce faire, nous interchangeons S et T par transformation de Legendre, ce qui est possible, du fait que

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} = T(S, V, n)$$

ce qui permet par inversion d'obtenir $S = S(T, V, n)$

Selon notre définition, nous écrivons

$$F = U - TS$$

où

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV + \mu dn - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + \mu dn \end{aligned}$$

donc clairement $F = F(T, V, n)$ avec

$$\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,n} = -S\ , \qquad \left.\frac{\partial F}{\partial n}\right|_{T,V} = \mu\ , \qquad \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,n} = -p.$$

Cette fonction, F, s'appelle énergie libre ou potentiel de Helmholtz.

Enthalpie

Toujours à partir de U, nous aurions pu échanger p et V puisque $\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p$.

On définit alors une fonction, appelée $H(S, p, n)$ par

$$H = U - (-p)V = U + pV,$$

et on calcule directement

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad \Rightarrow \quad H = H(S, p, n)$$

avec donc

$$\left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_{p,n} = T\ , \qquad \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_{S,n} = V\ , \qquad \left.\frac{\partial H}{\partial n}\right|_{S,p} = \mu \quad .$$

On l'appelle l'Enthalpie.

Énergie libre de Gibbs

Nous aurions pu échanger simultanément $T \leftrightarrow S$ et $p \leftrightarrow V$, en créant une fonction

$$G(T, p, n) = U - TS + pV \quad \Rightarrow \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dn.$$

C'est l'énergie libre de Gibbs où

$$\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,n} = -S\ , \qquad \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T,n} = V\ , \qquad \left.\frac{\partial G}{\partial n}\right|_{T,p} = \mu.$$

7.6 Interprétation ou utilisation physique

Nous insisterons sur l'utilisation à l'aide d'exemples.

Exemple 7.1

Soit un système en équilibre avec un thermostat à température constante, T, qui peut être l'environnement, l'eau d'une rivière...
Il se transforme d'un état 1 à un état 2. Le changement d'entropie, ΔS, est donné par

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q = \frac{\Delta Q}{T}$$

alors $\Delta Q = T\Delta S =$ chaleur échangée.
A priori l'énergie interne a varié (pas nécessairement un gaz parfait) de $\Delta U = U_2 - U_1$.
Le travail, ΔW , fait pendant la transformation est donc (T est constant)

$$\Delta W = \Delta U - \Delta Q = \Delta U - T\Delta S.$$

Si nous disposons de tables numériques nous donnant la valeur d'une fonction, disons F, définie par $F = U - TS = F(T,V,N)$, alors à température constante le changement de valeur de cette fonction est $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ et nous donne immédiatement le travail . Cela est très pratique en ingénierie où on évite ainsi de refaire continuellement des calculs similaires. Vous aurez noté que cette fonction F est précisément le potentiel d'Helmholtz défini ci-dessus. Connaissant l'état initial, $(T_1,\ V_1,\ n_1)$, souvent trivial, parce que "préparé", et l'état final, $T_1,\ V_2,\ n_2$, toujours connu, alors ΔF donne immédiatement le travail qu'on peut obtenir de cette machine en contact avec un thermostat et il suffit de lire cette valeur dans des tables existantes, pour le fluide impliqué, le plus souvent de l'eau (vapeur) ou de l'air.
On aurait pu voir ça plus simplement. Rappelons notre expression pour dF

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

À température constante, il reste simplement

$$dF = -pdV + \mu dn = dW + \mu dn.$$

C'est clair qu'à quantité constante, la variation de F entre un état initial et un état final donne directement, au signe près, la quantité de travail fait. C'est ce qui donne son nom d'*énergie libre* à ce potentiel thermodynamique. C'est l'énergie libre de faire un travail dans une transformation isothermique, sa valeur est la quantité de chaleur qui peut, dans une transformation à T constant, être transformée en travail.
Nous serons particulièrement intéressés par les relation

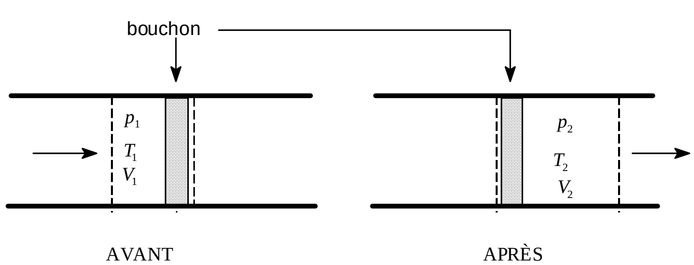
$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,n} \qquad \text{et} \qquad -p = \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,n}$$

qui nous permettront, en physique statistique, d'extraire les quantités thermodynamique et l'équation d'état, comme la loi des gaz par exemple

Exemple 7.2

Examinons maintenant un exemple typique d'utilisation de l'enthalpie : c'est le problème de diffusion ou d'expansion contre une pression constante, qui sera souvent la pression atmosphérique. Un gaz à pression et température p_1 et T_1, dans un tube isolé, diffuse à travers un bouchon poreux (un filtre par exemple). De l'autre côté du filtre existe une pression constante, déterminée par l'environnement, p_2. Comprenez qu'au lieu d'un bouchon poreux vous pourriez aussi bien avoir un ensemble d'ailettes de turbine ou les méandres d'un silencieux de voiture, ou... Nous avons indiqué par des lignes pointillées la situation d'une quantité donnée de gaz avant et après la décompression à travers l'obstacle (voir figure 7.2).

Figure 7.2 ◀▶



L'énergie interne du gaz change $\Delta U = U_2 - U_1$ et le gaz a fait un travail , ΔW, (contre la pression extérieure) calculé simplement par $\Delta W = -p_2 V_2 + p_1 V_1$, parce que nous avons modélisé le changement de pression comme étant *brutal*, changeant *instantanément* de p_1 à p_2 au filtre. Cependant le tube est isolé, de telle sorte qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le gaz et l'environnement, donc ΔQ= 0. La première loi donne ici $\Delta U - \Delta W = 0$, expression qui s'écrit explicitement

$$(U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 0$$

ou encore

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = \text{ cte}$$

donc une constante puisque cette expression a la même valeur de chaque côté du filtre.
Si nous avons préalablement défini une quantité $H = U + pV$, on peut dire du processus de transformation qu'il est à H constant. Or cette quantité est précisément l'enthalpie et il en existe des tables de valeurs pour plusieurs gaz usuels. Ici, n n'a pas changé et alors

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1)$$

et, connaissant p_1 et p_2 , on trouve immédiatement T_2 lorsqu'on connaît T_1. On lit dans la table la valeur de $H(T_1, p_1)$ et on cherche, toujours dans la table, pour quelle valeur de T la fonction H a la même valeur lorsque la pression est p_2 . Cette valeur de T est T_2. Très simple et très pratique !

7.7 Intérêt

Les exemples ci-dessus sont des *classiques* et insistent sur des utilisations *pratiques*. Dans ce cours d'introduction, nous n'aurons pas l'occasion de tester l'utilisation de l'énergie libre dans l'évaluation d'une turbine à vapeur à l'aide des tables. C'est plus du ressort d'un cours de thermodynamique appliquée pour ingénieurs. Le chapitre suivant nous fera découvrir quelques points d'intérêts de base des potentiels. Plus tard, nous apprendrons à calculer certains de ces potentiels à partir de l'approche microscopique de la Physique statistique. Les relations développées au prochain chapitre nous permettrons alors d'en extraire nos variables d'état macroscopiques thermodynamiques et de donner ainsi à la thermodynamique la base que l'approche empirique suivie ici ne peut pas lui fournir. Les plus importantes de ces relations seront probablement

$$\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,n} = -S\ , \qquad \left.\frac{\partial F}{\partial n}\right|_{T,V} = \mu\ , \qquad \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,n} = -p$$

ainsi que

$$\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,n} = -S\ , \qquad \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T,n} = V\ , \qquad \left.\frac{\partial G}{\partial n}\right|_{T,p} = \mu$$

7.8 Complément sur le potentiel chimique

Nous avons écrit

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

ce qui identifie, par les propriétés des différentielles (S, V et n variables indépendantes)

$$\mu = \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V}$$

Parce que l'énergie interne est une variable extensive que l'augmentation de particules dans le système va générer une augmentation de son énergie interne, au même titre que si on lui fournit de la chaleur ou du travail. Le coefficient μ permet de graduer l'augmentation d'énergie lorsque le nombre de particules (le nombre de kmoles) dans le système augmente. Ici, le potentiel chimique est calculé par le taux d'augmentation de l'énergie interne lorsqu'on augmente le nombre de (kmoles de) particules, tout en gardant V et S constants, c'est-à-dire

sans échange de travail ni de chaleur. C'est l'exact équivalent du rôle joué par la pression p dans l'expression donnant l'augmentation d'énergie sous changement de volume (échange de travail) ou le rôle de T dans l'expression de l'augmentation d'énergie sous changement d'entropie (échange de chaleur).

Clairement, le potentiel chimique est la variable intensive *associée* au nombre de kmole, n (variable extensive). Elle devient utile dans l'étude des systèmes ouverts ou dans l'étude d'ensemble de sous-systèmes qui sont séparés par des cloisons qui ne sont pas étanches. Les chimistes en font grand usage dans l'étude des réactions chimiques qui sont l'équivalent de sous-systèmes échangeant des particules.

Lorsqu'il y a plusieurs sortes de *fluides* dans le système, alors l'expression μdn doit être remplacée par $\sum_i^{\text{fluides}} \mu_i \, dn_i$ dans, par exemple

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^{\text{fluides}} \mu_i \, dn_i$$

Le potentiel chimique est une variable thermodynamique intensive, comme p, T et toutes les autres. C'est une variable d'état dont la valeur signifie quelque chose. On doit donc être capable de l'évaluer et de l'exprimer en fonction des autres variables, par exemple, à n constant, on devrait savoir écrire une équation d'état du genre

$$\mu = \mu\,(p, T)$$

Il faut dire que le potentiel chimique est moins intuitif que la pression ou le volume. Il n'apparaissait certainement pas dans notre équation d'état originale. En fait, c'est sa variable *duale*, n, qui y apparaît. Obtenir une équation d'état pour μ est possible, mais est techniquement un peu plus difficile. Nous reviendrons sur ce point au prochain chapitre, après avoir obtenu une relation qui facilite beaucoup l'écriture de l'équation d'état pour μ. Ce n'est pas la seule façon de l'obtenir, mais une des plus *faciles*.

Relations de Maxwell, contraintes et varia

Chapitre 8

8.1 Rappel de Physique

Les relations de Maxwell sont généralement exprimées sous forme de dérivées partielles. À leur premier contact, les étudiant(e)s se sentent souvent bafoués par leur allure formelle et mathématique et par leur apparent manque de sens physique. Or il n'en est rien, elles sont importantes et physiquement très significatives. Elles permettent de relier des taux de variation de quantités physiques dans des processus différents. Ces taux de variation sont une forme quantifiée de *relations de cause à effet* et sont donc au coeur de ce que la physique cherche à faire : quantifier les relations de cause à effet.

Commençons par rappeler un exemple connu où le problème que nous allons rencontrer apparaît déjà clairement. Il s'agit de la différence entre C_p et C_V. Un échantillon, disons de gaz, peut stocker intérieurement de l'énergie qui lui est transférée sous forme de chaleur. En général sa température, T, augmente si on lui fournit de la chaleur. Son énergie interne est notée U. La capacité de stockage varie énormément avec les milieux et il devient pratique de définir un coefficient qui la mesure. Pour garder les choses simples, nous parlerons d'une quantité donnée de gaz, mesurée par n. Définissons donc

$$C = \frac{1}{n}\left.\frac{\delta Q}{\partial T}\right|_n = \left\{ \begin{array}{l} \text{taux d'absorption de chaleur sous un} \\ \text{changement de température gardant } n \text{ fixe} \end{array} \right.$$

Plus C est élevé, plus la capacité de stockage du milieu est élevée.

On se bute rapidement à un problème. Deux auteurs ont mesuré des valeurs différentes de C pour une même quantité d'un même produit ! L'explication arrive assez vite, leurs montages *expérimentaux* étaient différent, l'échantillon n'étant pas soumis aux mêmes conditions ou contraintes dans les deux cas. L'un a gardé le volume de l'échantillon constant pendant la mesure alors que l'autre a gardé sa pression constante. Dans les faits, ils ont fait deux *expériences différentes*, donc *mesuré deux choses différentes* sur un même échantillon. Pas surprenant qu'elles aient donné des résultats différents. Mathématiquement nous noterons leurs résultats respectifs C_p et C_V où

$$C_V = \frac{1}{n}\left.\frac{\delta Q}{\partial T}\right|_{n,V} \qquad \text{et} \qquad C_p = \frac{1}{n}\left.\frac{\delta Q}{\partial T}\right|_{n,p}$$

Cette notation mathématique ne fait que refléter une différence fondamentale dans les montages *expérimentaux de mesure*, c'est-à-dire des situations *physiquement* différentes. En pratique, pour utiliser ce concept de capacité thermique, on devra identifier pour *notre* expérience/situation quel C utiliser selon la façon dont ce montage/machine aura été construit. Il n'y a rien de magique et nous savons déjà calculer, pour un gaz parfait, la différence entre C_p et C_V, où il y a une différence physiquement très évidente entre un processus à volume constant et un autre à pression constante. Par la suite, on doit utiliser le *bon* C selon la façon dont fonctionne le système étudié.

8.2 Petit rappel mathématique

Considérons une fonction w qui dépend de trois variables, appelées ici x, y et z. Nous écrivons donc est

$$w = w(x, y, z)$$

et sa différentielle

$$\begin{aligned} dw &= \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{y,z} dx + \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_{x,z} dy + \left.\frac{\partial w}{\partial z}\right|_{x,y} dz \\ &= \alpha dx + \beta dy + \gamma dz \end{aligned}$$

qui définit

$$\alpha(x, y, z) = \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{y,z} \quad , \quad \beta(x, y, z) = \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_{x,z} \quad , \quad \gamma(x, y, z) = \left.\frac{\partial w}{\partial z}\right|_{x,y}$$

puisque *dw* est une différentielle exacte. Nous avons la règle bien connue que la deuxième dérivée partielle croisée est commutative, ce qui nous donne ici

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial x} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial}{\partial x}\left(\left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_{x,z}\right)\right|_{y,z} = \left.\frac{\partial}{\partial y}\left(\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{y,z}\right)\right|_{x,z}$$

et donc, par exemple,

$$\left.\frac{\partial \beta}{\partial x}\right|_{y,z} = \left.\frac{\partial \alpha}{\partial y}\right|_{x,z} \qquad ....$$

8.3 Les relations de Maxwell

Appliquons ici le résultat que nous venons d'obtenir en utilisant les fonctions thermodynamiques comme point de départ.

À partir de l'énergie

Nous savons pouvoir exprimer la fonction d'état U comme une fonction de S, V, et n (3 variables). Il est donc possible d'écrire $U = U(S, V, n)$ d'où la différentielle exacte (U est fonction d'état)

$$\begin{aligned} dU &= \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,n} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V} dn \\ &\equiv TdS - pdV + \mu dn \end{aligned}$$

comme nous le savons, identifiant

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} \quad , \quad -p = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,n} \quad , \quad \mu = \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V} .$$

Puisque dU est différentielle exacte, nous avons, appliquant les résultats de la section 8.2,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad \Rightarrow \quad -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n} = \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} &= \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial S} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial \mu}{\partial S}\right|_{V,n} = \left.\frac{\partial T}{\partial n}\right|_{S,V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n} &= \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial V} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{S,n} = -\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{S,V} . \end{aligned}$$

On appelle relations de Maxwell les trois relations à droite ci-dessus. On peut en obtenir un grand nombre, mais ce n'est pas notre intention de toutes les calculer.

À partir de l'entropie

Rappelons qu'il est possible d'écrire l'entropie, S, qui est fonction d'état, comme une fonction de U, V et n, c'est-à-dire $S = S(U, V, n)$. Puisque S est fonction d'état, sa différentielle est exacte et on peut l'extraire de l'expression pour dU ci-dessus. Nous obtenons

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn \\ &\equiv \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,n} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,n} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial n}\right|_{U,V} dn \quad . \end{aligned}$$

Par des manipulations semblables à celles en **a.**, nous obtenons les trois relations de Maxwell suivantes

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial (p/T)}{\partial U}\right|_{V,n} &= \left.\frac{\partial (1/T)}{\partial V}\right|_{U,n} \quad , \\ -\left.\frac{\partial (\mu/T)}{\partial U}\right|_{V,n} &= \left.\frac{\partial (1/T)}{\partial n}\right|_{U,V} \quad , \\ -\left.\frac{\partial (\mu/T)}{\partial V}\right|_{U,n} &= \left.\frac{\partial (p/T)}{\partial n}\right|_{U,V} \end{aligned}$$

À partir de F.

Nous savons que F est *naturellement* fonction de T, V et n , avec

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dn \\ &\equiv \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,n} dT + \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,n} dV + \left.\frac{\partial F}{\partial n}\right|_{V,T} dn \end{aligned}$$

Avec ce que nous savons, nous écrivons rapidement les relations de Maxwell

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V,n} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,n} \quad \text{entre deux processus étanches, } n = cte$$

$$-\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{V,T} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,n} \quad \text{montrant que } \mu \text{ décroît si } V \text{ augmente}$$

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial n}\right|_{V,T} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_{V,n} \quad \text{montrant que } \mu \text{ décroît si } T \text{ augmente}$$

En effet, si on augmente le nombre de kmoles de gaz dans une enceinte rigide (V = cte) gardée à température constante, alors la pression augmente, donc $-\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{V,T}$ est négatif

Pour un *gaz parfait*, le côté gauche de la première relation donne,

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{n,V} = \frac{nR}{V}$$

ce qui permet de savoir, ce qui serait beaucoup plus difficile à calculer directement, que

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{n,T} = \frac{nR}{V}$$

Et ainsi de suite.

8.4 De la physique, pas du Martien

L'opération apparaît très formelle, mais a un fort contenu physique. La nature des variables gardées constantes est très importante parce qu'elle reflète la nature du montage ex-

périmental utilisé, du phénomène physique étudié. Les dérivées elles-mêmes sont des taux de variation, c'est-à-dire des relations de cause à effet.

Un premier exemple

Nous illustrons cette réalité à l'aide d'une des relations obtenues ci-dessus,

$$-\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n} = \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,n} .$$

À droite, on mesure le taux de variation de la température d'une *quantité donnée* de gaz (puisque n est gardé constant) lorsque V est varié mais que *S est gardé constant*. Pour garder S constant, on doit *isoler* thermiquement notre échantillon de gaz de telle sorte qu'il n'échange aucune chaleur avec l'environnement, $\Delta Q = 0$. En effet, puisque $\Delta S = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}$, on aura automatiquement $\Delta S = 0$ si aucun échange thermique n'a lieu. Pour garder n constant, notre montage ou notre machine ne doit permettre aucun échange de gaz avec l'environnement, elle doit être *étanche*. On notera que nous imposons ici à une "machine" des contraintes de construction extrêmement concrètes : elle est étanche ($n =$ cte) et thermiquement isolée (S = cte, c'est-à-dire$\Delta Q = 0$).

À gauche, on mesure le taux (négatif) de variation de la pression lorsqu'on varie l'entropie, toujous en gardant constante la quantité de gaz (n gardé fixe) , donc étanchéité du système. On garde aussi le volume constant, c'est-à-dire le système est physiquement fermé et ne permet pas d'expansion (le matériau de l'enceinte devra supporter une augmentation éventuelle de la pression sans exploser).

Évidemment, un taux de variation de la pression (facilement mesurable) p/r à une variation de l'entropie peut sembler étrange, puisque nous ne disposons pas d'appareil mesurant directement S , ni même ΔS lors d'une transformation. Cela rend ce taux de variation *difficile* à évaluer directement, un probléme surmonté par la relation de Maxwell où le côté droit est plus facile à évaluer, la température et le volume étant *faciles* à mesurer.

$-\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n}$ dans le plan pV

Étudions donc le côté gauche de l'équation dans le plan pV qui nous est très familier, ne serait-ce qu'à cause de notre facilité à percevoir la pression et le volume. La figure présente une séquence de courbes adiabatiques, $S_1, \; S_2$ ... dont l'allure est empruntée aux adiabatiques des gaz parfaits (voir figure 8.1)

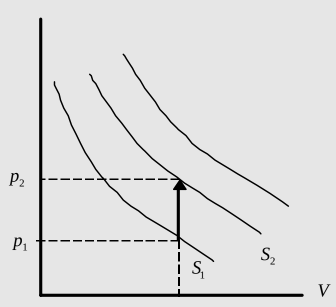


Figure 8.1 ▲

Nous mesurons $\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n}$. Pour n , il suffit de garder la quantité constante. Ici on a dessiné les courbes correspondant à différentes valeurs de S (constant sur chaque courbe) . Ce sont des adiabatiques. Une variation de p induite en variant S et à V constant , est

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n} &= \lim_{\Delta \to 0} \left.\frac{\Delta p}{\Delta S}\right|_{V,n} \\ &= \lim_{\Delta \to 0} \left.\frac{p_2 - p_1}{S_2 - S_1}\right|_{V,n} \end{aligned} ,$$

où $\Delta p = p_2 - p_1$,...

Le taux est donc calculé pour la transformation indiquée par la flèche et est à V constant, tel que requis.

$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,n}$ dans le plan pV

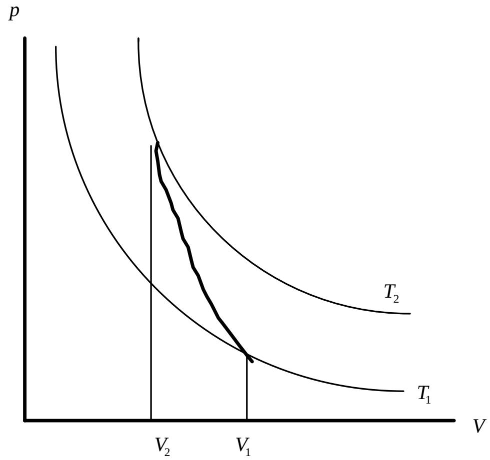
Voyons maintenant le côté droit. Ici encore, $n =$ cte et le plan pV nous offre une plateforme familière et pratique pour étudier $\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,n}$ (voir figure 8.2).

Nous devons varier le volume de V_1à V_2 en gardant S constant, c'est-à-dire cette transformation se fait sur l'adiabatique $S =$ cte. La température passe alors de T_1à T_2, ces deux températures définissant les isothermes qui croisent l'adiabatique. Ainsi

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,n} = \lim_{\Delta\to 0} \frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1}$$

Clairement, si le volume va diminuant, alors, pour un gaz parfait, nous aurons ici une augmentation de la température et vice-versa. Ce taux est donc négatif. La relation de Maxwell nous dit que ce taux est égal à $-\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n}$. Nous en concluons que la pression va augmenter avec l'entropie dans une expérience dans une enceinte rigide et étanche.

Figure 8.2 ◀▶



Calcul pour le gaz parfait

Il est possible d'évaluer le côté droit de la relation de Maxwell ci-dessus pour le gaz parfait $\frac{\partial T}{\partial V}\big|_{S,n}$. Nous savons, en effet, y écrire, pour $n =$ cte

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = 0$$

ici, puisque S = cte.

Cela permet trivialement d'isoler

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,n} = -\frac{p}{nC_V}$$

Ce taux de variation est correctement noté comme étant évalué à S et n constants, puisque c'est comme cela que nous avons obtenu la relation entre dV et dT. Nous concluons donc que

$$-\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n} = -\frac{p}{nC_V} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n} = \frac{p}{nC_V}$$

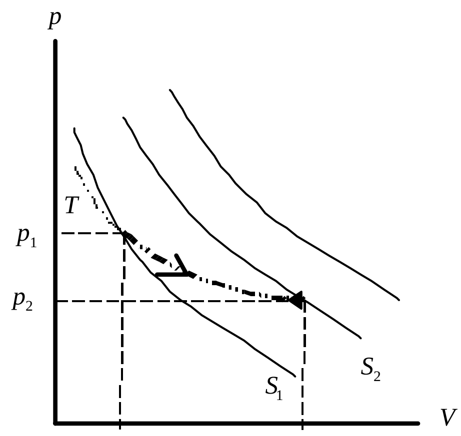
ce qui n'était *vraiment* pas évident a priori.

Second exemple

Imaginons un instant que l'on ait plutôt cherché à calculer la quantité $\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{T,n}$ c'est-à-dire calculée dans un processus à T constant plutôt qu'à S constant. On verra que le processus est dramatiquement différente de celui au dessus. Ce mécanisme est décrit sur la figure ci-dessous qui a été conçu pour correspondre à la nouvelle condition expérimentale, T et $n =$

ctes. Le processus se fait donc le long d'un isotherme ($T=$ cte) dont la forme est empruntée aux gaz parfaits (voir figure 8.3)

Figure 8.3 ◀▶



Clairement, le calcul de $\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{T,n}$ se fera en passant à la limite (petite) de la quantité

$$\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{T,n}=\lim_{\Delta S\to 0}\left.\frac{p_2-p_1}{S_2-S_1}\right|_{T,n}$$

selon la transformation qui passe de l'adiabatique S_1 à l'adiabatique S_2 en *suivant la courbe isothermique*, puisqu'à température constante. La quantité S_2-S_1 est la même que précédemment, mais p_2-p_1 est très différent du cas précédent. Il est donc évident que les quantités $\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{T,n}$ et $\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,n}$ sont très différentes. Elles correspondent à des taux physiquement très différents, comme les deux figures l'illustrent clairement. Ce n'est pas un luxe ni un pur exercice de style mathématique que d'écrire correctement ces dérivées que sont les relations de Maxwell.

Nous ne pousserons pas plus loin l'étude systématique des systèmes sous contraintes de l'extérieur, mais il est important de comprendre que *tout* montage expérimental, *toute* machine, impose au système (de gaz) des contraintes qui ne font que refléter son fonctionnement même.

Le chapitre 14 du livre de Stowe en donne plusieurs exemples concrets.

Autre exemple impliquant le potentiel chimique

Parfois, le calcul est un peu plus difficile, mais le résultat n'en est que plus *intéressant*. Considérons la relation de Maxwell

$$-\left.\frac{\partial\,(\mu/T)}{\partial V}\right|_{U,n}=\left.\frac{\partial(p/T)}{\partial n}\right|_{U,V}$$

Pour un gaz parfait, nous avons les équations d'état

$$pV=nRT\quad\Rightarrow\quad\frac{p}{T}=\frac{nR}{V}$$

et $U=nC_VT$

$$\therefore\quad U=\text{cte},\quad\Rightarrow\quad T=\text{cte}$$

Cela simplifie notre relation de Maxwell et il est clair que U= cte signifie $T=$ cte, donc

$$-\left.\frac{\partial\,(\mu/T)}{\partial V}\right|_{U,n}=-\left.\frac{\partial\,(\mu/T)}{\partial V}\right|_{T,n}\equiv-\frac{1}{T}\left.\frac{\partial\mu}{\partial V}\right|_{T,n}$$

La dernière expression implique le taux de variation du potentiel chimique avec le volume

du gaz parfait lorsque l'enceinte étanche est gardée à température constante (par contact avec un environnement à cette température). Le côté droit devient

$$\left.\frac{\partial(p/T)}{\partial n}\right|_{U,V} = \left.\frac{\partial(p/T)}{\partial n}\right|_{T,V} \equiv \frac{1}{T}\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{T,V}$$

et la relation de Maxwell s'écrit alors

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,n} = -\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{T,V}$$

qui nous donnerait le résultat *intéressant* de la façon dont le potentiel chimique varie sous un changement du volume pour un échantillon maintenu dans une enceinte étanche et en contact thermique (mais dont le volume peut varier). Nous ne savons pas évaluer directement le côté gauche, mais il est possible d'évaluer le côté droit, ce que nous faisons maintenant, toujours pour un gaz parfait. L'expérience du côté droit mesure le taux de variation de la pression du gaz dans une enceinte rigide et en parfait contact thermique lorsqu'on lui *injecte* des particules, c'est-à-dire qu'on varie la quantité de gaz dans l'enceinte. La loi des gaz parfaits permet de calculer trivialement cette quantité

$$\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{T,V} = \frac{RT}{V} = \frac{p}{n}$$

ce qui nous donne aussitôt pour le côté gauche

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,n} = -\frac{RT}{V} = -\frac{p}{n}$$

Ainsi, si on augmente le volume de l'enceinte étanche et parfait contact thermique, le potentiel chimique décroît à un taux qui est donné par $\frac{p}{n}$. La chose est intuitivement correcte pour la tendance, si on augmente le volume disponible pour le gaz, cela prendra moins d'énergie pour lui injecter de nouvelles particules !

8.5 Quelques taux de variation

Relations thermo-statistique

On peut poser la question, très valable, de l'utilité de définir toute cette famille de relations de Maxwell. Ou bien n'est-ce qu'un piège destiné à faire trébucher les étudiant(e)s ? Nous nous limiterons à deux utilisations.

La première est très pratique, ces relations nous aideront à identifier les quantités déjà identifiées en Thermodynamique lorsque nous les redécouvrons en Physique Statistique. Nous pourrons alors fermer la boucle et parler d'une seule science, la Thermodynamique Statistique, une expression que plusieurs auteurs ont déjà commencé à utiliser. En fait nous aurons alors surtout besoin des relations

$$p = -\left.\frac{\partial F\,(T,V,n)}{\partial V}\right|_{T,n} = p\,(T,V,n)$$

et

$$T = \left.\frac{\partial U(S,V,n)}{\partial S}\right|_{V,n} = T(S,V,n)$$

qui sont, en fait, des équations entre variables d'état, donc des équations d'état ! !

Calcul de coefficients

La deuxième raison est aussi pratique. Plusieurs “coefficients” qui permettent de caractériser certaines propriétés globales des matériaux, doivent être définis avec précaution, dépendant de la façon dont on les mesures, c’est-à-dire dépendant de ce qui est réellement mesuré.

Prenons par exemple, la compressibilité (volumique) d’un échantillon. Il est raisonnable de dire qu’elle mesure le changement de volume sous un changement de pression. Si la pression augmente, le volume diminuera, il apparaît donc raisonnable de définir un coefficient de compressibilité, κ, par

$$\kappa = -\frac{\partial V}{\partial p}$$

où le signe $-$ sert à garantir un κ positif.

Mais cette définition ne veut rien dire. Nous n’y avons pas spécifié les conditions dans lesquelles les mesures sont prises. Clairement, on augmente (ou diminue) la pression mesurée à l’aide d’un manomètre par exemple et on mesure avec une règle(!) le changement de volume qui en résulte. Ça semble simple, mais c’est incomplet. Si on augmente la pression assez vite, le volume va diminuer mais la température va augmenter. Mesure-t-on le changement de volume immédiatement ou attend-on que la température soit redevenue celle qu’elle était en plaçant l’échantillon en contact thermique avec un thermostat avant de mesurer le changement de volume. Dans ce dernier cas, la mesure a été faite à température constante. Si on ne permet pas cet échange de chaleur avec le thermostat, alors $\Delta Q = 0$, donc $\Delta S = 0$ (réversible) et la mesure a été faite à entropie constante. C’est très différent, comme l’indiquent les deux figures suivantes valables pour un gaz (voir figure 8.4)

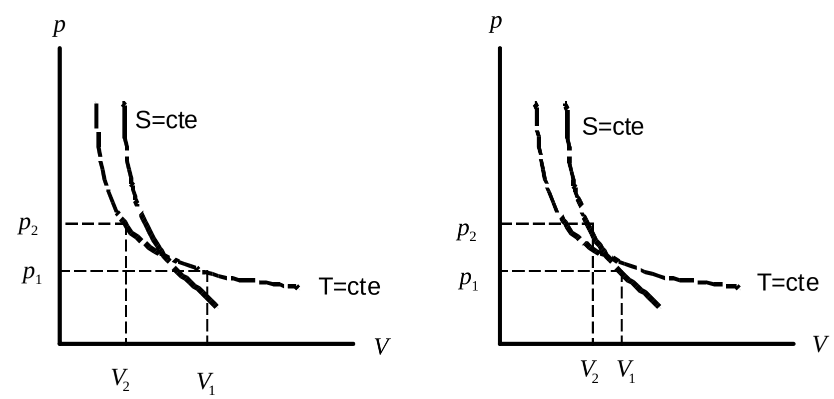


Figure 8.4 ◀▶
À gauche : Transformation à $T =$ cte ; À doite : Transformation à $S =$ cte

En d’autres termes, mesure-t-on le changement de volume d’un réceptacle en contact thermique parfait avec son environnement extérieur ou isolé thermiquement de cet environnement. C’est TRÈS différent !

On voit que pour un même $\Delta p = p_2 - p_1$ on a besoin d’un $\Delta V = V_2 - V_1$ fort différent, selon que l’on fasse la mesure à T ou à S constant. On ne mesure pas le même coefficient de compressibilité ! On devra donc spécifier $\kappa = -\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{n,T}$ ou $\kappa = -\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{n,S}$. De plus selon le choix, κ sera relié, par relations de Maxwell, à des quantités très différentes.

Vous aurez peut-être noté que V , étant une variable extensive, il y aura avantage à définir la compressibilité comme une quantité intensive, c’est-à-dire indépendante de la quantité de gaz considérée (ici isothermique), ce qui rend plus facile de construire des tables de valeur !

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T}$$

C’est ce qui est généralement fait et c’est typiquement cette dernière quantité qu’on retrouve dans les tables, le coefficient de compressibilité (relative) isothermique.

8.6 Troisième loi de la thermodynamique

Énoncé

La troisième loi est due à Nernst et a été réénoncée par Planck. En termes simples, elle dit que, lorsque la température approche zéro, l'entropie tend vers une valeur constante. En physique statistique, on voit que cette valeur constante est zéro. La troisième loi peut donc s'énoncer

$$\lim_{T\to 0} S = 0.$$

Nous ne nous étendrons pas ici sur les conséquences, mais elles sont assez nombreuses. Mentionnons par exemple le fait que

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0 = \lim_{T\to 0} C_p$$

les capacités thermiques tendent vers zéro lorsque T tend vers zéro. Ceci se comprend assez bien, tous les degrés de liberté sont littéralement gelés lorsque la température tend vers le zéro absolu, c'est sa définition.

Cette troisième loi joue un rôle assez important en Physique Statistique et nous aurons donc l'occasion d'y revenir à ce moment. Strictement, elle n'y est démontrable qu'en acceptant la description quantique de la matière à l'échelle de ses composantes microscopiques. Notre définition purement macroscopique ne s'intéressait qu'aux différences d'entropies entre les états et elle restait muette sur une valeur *absolue* de cette entropie. La troisième loi, qui prend sa source dans la structure microscopique à l'échelle quantique, nous dit qu'à $T = 0$, $S = 0$.

La $3^{\text{ième}}$ loi et l'entropie

En obtenant l'expression pour S, par exemple, nous avons souligné le besoin de considérer des *différences* d'entropie plutôt que des valeurs absolues. De fait, à partir de

$$dS = nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

pour un gaz parfait avec $n =$ cte. une intégration *aveugle* nous donne

$$S = nC_V \log T + nR \log V,$$

une expression rapidement dénoncée comme n'ayant pas de sens : que signifie le log de mètres cubes ? Néanmoins, les livres de thermodynamique sont pleins de cette expression !

On voit que dans le calcul d'une différence, calculée p/r à une référence indicée zéro, nous avons

$$S - S_0 = nC_V \log\frac{T}{T_0} + nR\log\frac{V}{V_0}.$$

Mathématiquement, le log d'un quotient est égal à la différence des logs, ce qui donnerait

$$S - S_0 = nC_V \log T - nC_V \log T_0 + nR \log V - nR \log V_0$$

Les quantités indicées zéro sont des constantes qui donnent une *référence* de mesure. Si on choisit de laisser tomber toutes ces constantes, simplifiant de chaque côté

$$S_0 = nC_V \log T_0 + nR \log V_0$$

on retrouve, sans apparemment avoir fait d'erreur, le résultat *étrange*

$$S = nC_V \log T + nR \log V.$$

Utiliser cette expression signifie ne retenir que les valeurs numériques des quantités T et V mesurées dans un système d'unités *prédéfini*. La 3ième loi nous disant qu'il y a une valeur de

référence inférieure pour l’entropie, cette façon de faire devient excusable et opérationnelle.

8.7 Relation de Gibbs-Duhem et une équation d'état pour μ

Dérivation

Nous savons pouvoir écrire pour l'énergie d'un système contenant un type de fluide

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad \Rightarrow \quad S,\ V,\ n = \text{ variables indépendantes.}$$

C'est une expression où une variable extensive, U, est fonction uniquement de variables (indépendantes) extensives. Supposons que nous changeons la *grandeur* du système par le facteur α. Nous aurons alors

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha n) = \alpha U(S, V, n)$$

alors que pour une variable intensive, indépendante de la *grandeur* du système, nous aurions

$$p(\alpha S, \alpha V, \alpha n) = p(S, V, n)$$

puisque la pression n'augmentera pas avec la *grandeur.*

Prenons une *augmentation* $\alpha = (1 + \varepsilon)$ avec ε petit et faisons une expansion en ε du côté gauche de l'expression pour U

$$\begin{aligned} U(\alpha S, \alpha V, \alpha n) &\approx U((1+\varepsilon)\,S, (1+\varepsilon)\,V, (1+\varepsilon)\,n) \\ &\approx U(S,V,n) + \varepsilon S \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} + \varepsilon V \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,n} + \varepsilon n \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \\ &\approx U(S,V,n) + \varepsilon\,(ST - pV + n\mu) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \end{aligned}$$

Le côté droit sera, lui, égal à

$$\alpha U(S,V,n) \approx (1+\varepsilon)\,U(S,V,n) = U(S,V,n) + \varepsilon\,U(S,V,n) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

Identifiant les termes selon leur puissance en ε, celui en ε^0 nous donne

$$U(S,V,n) = U(S,V,n)$$

alors que celui en ε^1 nous donne

$$U(S,V,n) = ST - pV + \mu n$$

Un résultat nouveau et un peu *surprenant*. En effet, le calcul de la différentielle de U à partir de cette nouvelle expression donne

$$dU = TdS - pdV + \mu dn + SdT - Vdp + nd\mu$$

Mais, nous savons que les 3 premiers termes à droite donnent *déjà dU*. Il faut donc que la somme de 3 derniers soit identiquement nulle, ce qui implique

$$SdT - Vdp + nd\mu \equiv 0$$

C'est là la relation de Gibbs-Duhem. Elle montre clairement que T, p et μ, toutes variables intensives, ne sont pas des variables indépendantes, leurs variations étant reliées par cette relation. Cela est très possible, nos variables indépendantes sont ici S, V, n, mais cette relation est nouvelle en ce qu'elle nous dit comment ces variables intensives sont reliées.

Équation d'état pour le potentiel chimique dans le gaz parfait

Une utilisation possible de Gibbs-Duhem est de nous donner une expression intégrée pour le potentiel chimique, une équation d'état, ce que nous n'avions pas encore. Isolant $d\mu$ dans

la relation de Gibbs-Duhem nous donne

$$d\mu = \frac{V}{n}dp - \frac{S}{n}dT \quad \Rightarrow \quad \mu = \mu\,(p, T)$$

Pour un *gaz parfait*, nous savons déjà que

$$S(p, T) = nR\left\{s(p_0, T_0) + \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]\right\}$$

Remplaçant ci-dessus permet d'obtenir

$$d\mu\,(p, T) = -R\left\{s(p_0, T_0) + \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]\right\}dT + RT\frac{dp}{p}$$

où en accord avec (6.1), nous avons écrit $S_0 = nR\zeta_0 = nRs(p_0, T_0)$.

Intégrant entre des états (p_0, T_0) et (p, T) donne finalement

$$\mu\,(p, T) = \mu\,(p_0, T_0) - RT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right] + \left(\frac{5}{2} - s(p_0, T_0)\right)R(T - T_0)$$

On note que le potentiel chimique croît avec la pression. Ce n'est pas surprenant, puisque

$$\mu = \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{S,V}$$

Il correspond au travail qu'il faut faire pour injecter une nouvelle particule dans une enceinte rigide et thermiquement isolée. Il est clair qu'une telle opération augmente la pression. Le comportement en T est plus compliqué. Le terme logarithmique indique une diminution du potentiel chimique avec la température, alors que le terme linéaire donnera une augmentation si

$$\frac{5}{2} - s(p_0, T_0) > 0$$

Chapitre 9

Gaz réels

Les gaz réels n'obéissent pas à l'équation des gaz parfaits mais leur comportement est raisonnablement décrit par l'équation empirique de Van der Walls. Elle tient compte de deux faits qui n'apparaissent pas dans l'équation des gaz parfaits : les molécules occupent un certain volume fini et elles interagissent entre elles. On peut consulter, par exemple, Greiner et al aux pp. 18-20 et Pérez aux pp. 30-31. L'équation de Van der Walls reste néanmoins une équation macroscopique. Elle s'écrit

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

où v est le volume molaire $v=\frac{V}{n}$, c'est-à-dire le volume occupé par une kmole. On choisit parfois d'utiliser nos équations avec *une* kmole, c'est-à-dire $n=1$. Les paramètres a et b caractérisent un certain gaz et peuvent varier de l'un à l'autre. Dans le reste de ce chapitre, nous utilisons V au lieu de v et $n=1$. Pour $n\neq 1$, nous pouvons écrire, explicitant le nombre de kmoles

$$\left(p+n^2\frac{a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

Une famille bien connue d'équations d'état et reproduisant le cheminement d'approche de la physique statistique est celle dite de l'expansion chirale. Elle s'écrit

$$p=\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{n}{V}B(T)+\left(\frac{n}{V}\right)^2C(T)+...\right]$$

On voit clairement que la première approximation redonne le gaz parfait et que la formule se précise à mesure qu'on ajoute des termes dans la série. Les fonctions $B(T)$,... doivent, soit être calculée dans un modèle microscopique, soit être déterminées expérimentalement.

9.1 Expressions et représentations pour les quantités et processus

L'énergie interne : $U(V,T)$ vs $U(T)$

Avant de procéder réellement, il nous faut obtenir quelques expressions qui sont assez générales pour être valides autant pour les gaz réels que parfaits pour une quantité donnée de gaz, donc $n=$ cte.

Rappelons l'expression de la première loi pour n kmoles

$$dU=\delta Q+\delta W=\delta Q-pdV \quad\Rightarrow\quad \delta Q=dU+pdV$$

Puisque n est fixé, il ne reste que deux variables indépendantes que nous prenons comme Tet V. Ainsi donc nous écrivons que $U=U(T,V)$ ce qui implique que la forme différentielle

pour Q est

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T dV + pdV \\ &= \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT + \left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right] dV \end{aligned}$$

Alors, évidemment

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT + \frac{1}{T}\left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right] dV$$

Puisque dS est une différentielle exacte, nous avons évidemment (T et V variables indépendantes)

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV \underset{\text{donne}}{\longrightarrow} \left.\frac{\partial}{\partial V}\left(\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V\right)\right|_T \equiv \left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T\right)\right|_V$$

obtenu par la loi des dérivées partielles croisées.

Appliquant ce résultat à l'expression au-dessus nous obtenons, $n =$ cte,

$$\left.\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V\right)\right|_T = \left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + \frac{p}{T}\right)\right|_V$$

Explicitant les dérivées donne (T et V sont ici les variables indépendantes, donc $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = 0 = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)$) le résultat

$$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = -p + T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$$

Ce résultat est général. Nous n'avons posé encore aucune hypothèse sur la forme de l'équation d'état, seulement qu'elle existe (donc réduit le nombre de variables indépendantes à 3) et est de la forme, lorsque de plus $n =$ const.,

$$f(p, V, T) = 0$$

avec n ici égal à une constante, donc pour une quantité donnée de gaz.

Testons ce résultat avec nos deux lois des gaz, parfait et réel.

Gaz parfait :

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V} \underset{V \text{ et } T \text{ indépendantes}}{\longrightarrow} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \frac{nR}{V}$$

donc

$$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = -\frac{nRT}{V} + T\left(\frac{nR}{V}\right) \equiv 0$$

un résultat correct puisque, pour un gaz parfait, U ne dépend que de la température (à n constant).

Gaz réel :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

et on calcule

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \frac{nR}{V - nb}$$

d'où

$$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = -\frac{nRT}{V - nb} + \frac{n^2 a}{V^2} + T\frac{nR}{V - nb} = \frac{n^2 a}{V^2} \neq 0$$

Pour un gaz réel, l'énergie interne acquiert donc une dépendance en V en plus de celle sur T. Ainsi, intégrant l'expression ci-dessus, nous obtiendrons

$$U = f(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

où la fonction f n'est pas déterminée par la dérivée partielle par rapport à V.

Si on suppose qu'à volume constant, la capacité thermique est une constante, on retrouve alors

$$U = nC_V T - \frac{n^2 a}{V}$$

toujours ici avec $n =$ cte, où le terme $-\frac{n^2 a}{V}$ apparaît comme une correction pour passer du gaz parfait au gaz réel. On appelle parfois ce terme une énergie potentielle. De fait, il résulte du volume fini des molécules et de l'interaction (énergie potentielle) entre ces molécules.

Adiabatiques et isothermes des gaz réels

Gaz parfait :

Nous savons l'allure des courbes représentant les transformations adiabatiques et isothermes pour un gaz parfait.

Adiabatique : Une adiabatique se fait sans échange de chaleur, donc $\delta Q = 0$ entraîne

$$\delta Q = dU + pdV = nC_V dT + pdV = 0$$

sur une adiabatique.

Avec

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V} \quad \underset{\text{on obtient}}{\longrightarrow} \quad nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

sur l'adiabatique.

Donc

$$C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_V \log T + R \log V = \text{ constante.}$$

Par les propriétés des logarithmes, on obtient

$$\begin{aligned} \log T^{C_V} + \log V^R &\equiv \log\left[T^{C_V} \cdot V^R\right] = \text{const.} \\ &\Downarrow \\ T^{C_V} \cdot V^R &= \text{const.} \\ &\Downarrow \\ T\, V^{R/C_V} &= \text{const.} \end{aligned}$$

une expression équivalente à $p\,V^\gamma =$const. , où $\gamma = C_p/C_V$.

Isotherme : On sait que $pV = nRT =$ const. sur un isotherme, donc une hyperbole dans le plan $p - V$.

Gaz réel :

La loi des gaz est ici

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

Adiabatique : Ici aussi $\delta Q = 0$, mais nous avons

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + pdV = nC_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV + pdV \\ &= nC_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV + \frac{nRT}{V - nb} dV - \frac{n^2 a}{V^2} dV \\ &= nC_V dT + \frac{nRT}{V - nb} dV \end{aligned}$$

alors

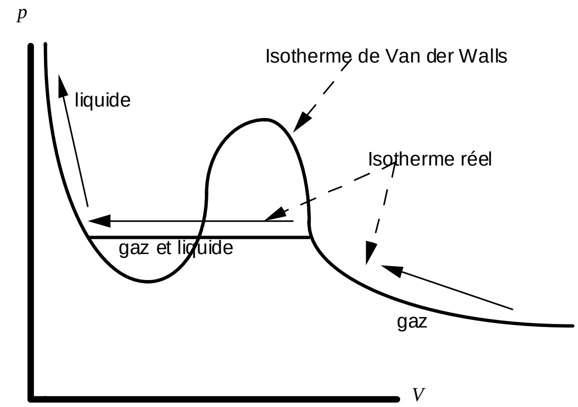
$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V - nb} = 0$$

et

$$\begin{aligned}
\text{const.} &= C_V \log T + R \log (V - nb) \\
\text{const.} &= \log T^{C_V} + \log (V - nb)^R \\
\text{const.} &= \log T^{C_V} (V - nb)^R \\
\text{const.} &= T^{C_V} (V - nb)^R \\
\text{const.} &= T \cdot (V - nb)^{R/C_V}
\end{aligned}$$

qui ressemble à l'expression pour le gaz parfait, tant que $V > nb$.

Figure 9.1 ◀▶



Isotherme d'un gaz réel

Isotherme : Ici $dT = 0$.Clairement, l'équation de l'isotherme est

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = \text{const.}$$

est une équation cubique en V (voir figure 9.1).

Cette expression n'est pas triviale et son graphique fait ressortir un comportement *étrange* et certainement nouveau. Cette expression est du type $F(p, V) =$ cte, comme dans le gaz parfait, mais n'est plus une hyperbole. Le gaz parfait correspond à des *molécules* ponctuelles, donc n'occupant aucun volume et sans interaction. De ce fait, le gaz parfait ne peut pas condenser en liquide, tout au moins l'équation des gaz parfaits ne peut pas prédire la condensation. L'équation de Van der Walls le peut parce qu'elle tient compte du volume fini des *molécules* du gaz et de l'interaction entre ces *molécules* (même si ce n'est que de façon très schématique). On voit apparaître une *cloche* qu'il nous faudra expliquer ; c'est ce que nous ferons ci-dessous.

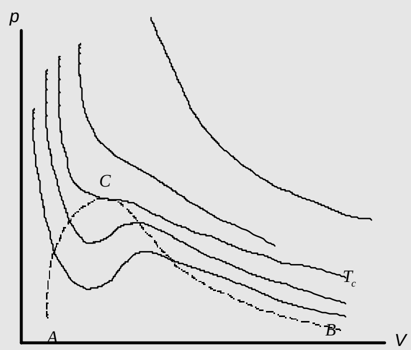


Figure 9.2 ▲

Lorsqu'on trace les isothermes pour différentes températures, on voit le résultat qui correspond à la figure ci-dessous (voir figure 9.2).

On voit que la cloche n'existe que pour les températures inférieures à une température appelée la température critique, donc pour $T < T_c$. Aux températures $T > T_c$, le comportement ressemble plus à celui d'un gaz parfait et y ressemble d'autant plus que $T >> T_c$.

La cloche est présente pour des températures $T \leqslant T_c$, une température critique au delà de laquelle les isothermes deviennent de plus en plus des hyperboles à mesure que la température augmente. Le point où se produit l'*apparition* de la cloche s'appelle le *point critique*. Ce point critique est calculable par le fait qu'on y trouve simultanément

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

Le calcul est asez simple et donne

$$V_c = 3nb$$
$$p_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{n^2 a}{3V_c^2}$$

Les coefficients a et b sont déterminés expérimentalement. Grosso modo, plus les molécules

sont grosses, plus b est élevé et plus l'interaction entre les molécules est grande, plus a est grand. Des exemples de valeurs sont

gaz	**a**[litres^2 $\times$ atm $\times$ mole^{-2}]	**b**[litres $\times$ mole^{-1}]
H_2	0.2444	0.02661
He	0.03412	0.02370
N_2	1.390	0.03913
O_2	1.360	0.03183
CO	1.485	0.03985
CO_2	3.592	0.04267
C_2H_2	4.390	0.03707
Cl_2	6.493	0.05622
NO_2	5.284	0.04424
C_2H_hOH	12.02	0.08407
C_7H_{16}	31.51	0.2065

9.2 Interprétation des isothermes de van der Walls

La cloche présente un problème fondamental. Il est clair que dans une opération où le volume va décroissant (de droite à gauche), il y a une région (la redescente) où la pression et le volume décroissent *simultanément*, c'est un non-sens. *Cette descente ne peut pas être*.

L'isotherme d'un *vrai* gaz réel aux températures $T \leqslant T_c$ aura plutôt le comportement qui ressemble à celui décrit ci-dessous où la région dans la cloche a été *remplacée* par une isobare (une approximation raisonnable) (voir figure 9.3)

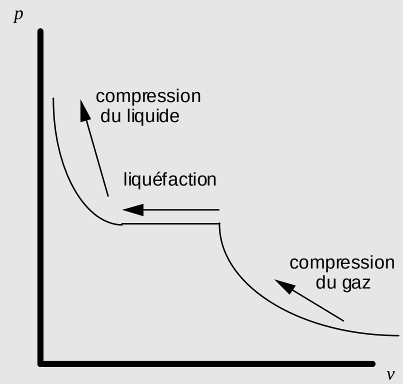


Figure 9.3 ▲

Nous avons fait *disparaître* la cloche en coupant horizontalement à travers. Sa présence était un essai de l'équation de Van der Walls pour nous dire que *quelque chose* se passe dans cette région sans vraiment parvenir à nous dire ce qui arrive exactement. La réponse vraie est que l'interaction entre les particules et leur volume fini rend possible l'apparition graduelle d'un liquide, ce qui se manifeste ici dans une région où les deux (gaz et liquide) cohabitent, c'est la région de la cloche. Van der Walls ne compte pas assez de paramètres pour décrire *correctement* cette région, mais en compte suffisamment pour annoncer le problème.

Une équation d'état *réaliste* comme *tente* de l'être celle de Van der Walls, ne reproduit pas tout à fait le bon comportement, mais présente une *cloche*. Cette cloche a une région où le volume diminue sous une diminution de la pression ! C'est intuitivement inacceptable. On interprète alors la cloche comme devant être traversée horizontalement, ce qui élimine le phénomène physiquement inacceptable. La *région* de la cloche donne la région de la valeur des variables p et V où on retrouve le mélange gaz-liquide, la région de condensation. C'est le mieux que l'on puisse faire avec des variables aussi macroscopiques et des équations d'état relativement simples.

Physiquement, de droite à gauche, nous avons d'abord la compression du gaz. Ensuite, le volume se réduisant encore, le liquide apparaît avec rejet de la chaleur latente de liquéfaction, ce qui se fait à température et pression constante, le liquide occupant un plus petit volume que la gaz. Puis, encore plus à gauche, on a la compression du liquide avec une courbe beaucoup plus raide que dans la région du gaz. Tout ceci est intuitivement satisfaisant.

On notera que pour une température plus élevée que la température critique, il n'y a plus de cloche et il devient impossible de liquéfier le gaz par le seul effet de la compression (réduction du volume).

On note que cette courbe à cloche compte trois points où la pente $\partial p/\partial V$ est nulle. Il y a évidemment le point à $V \to \infty$, comme pour le gaz réel, mais il y a aussi deux autres points correspondant au maximum de la cloche et au minimum du retour (sous compression). Il faut donc une équation cubique en V et c'est précisément ce qu'est l'équation de Van der Walls.

Malheureusement, elle n'est pas assez puissante pour générer ce comportement de façon très réaliste pour toute valeur de la température. Le livre de Greiner etal discute ce point entre les pages 60-80 et celui de Pérez-Laffont au chap. 9 (voir figure 9.4).

Dans la région à droite, la courbe d'isotherme reprend graduellement la forme d'une hyperbole. C'est ce qu'elle fait aussi à température suffisamment haute. On le voit sur la figure ci-dessus.

Nous reviendrons sur ce type de graphique lorsque nous parlerons des transformations de phase.

9.3 Coefficients thermométriques et thermomécaniques

(Cette section pourrait être dans un autre chapitre, n'étant pas exclusive aux gaz réels).

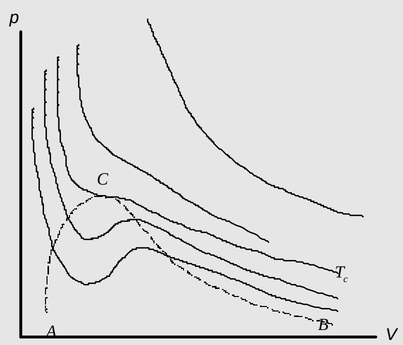


Figure 9.4 ▲

Équation d'état

Nous savons que nous avons une équation d'état (loi des gaz) dont la forme générique est

$$f(p,V,T)=0 \quad \Rightarrow \quad df\equiv 0$$

avec n une constante, mais cela signifie que les variables p, V et T ne sont pas indépendantes. On montre alors dans l'appendice A que nous avons

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_V = 1 \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \left(\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_V\right)^{-1}$$

avec toutes les commutations de variables. Nous avons aussi, cycliquement

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_p \cdot \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = -1$$

En fait, ce résultat est général et égal à $(-1)^n$, n étant le nombre de variables dans f, ainsi, pour

$$f\left(x_1,x_2,...,x_n\right)=0 \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right|_{x_3,x_4,..x_n} \left.\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right|_{x_1,x_4,..x_n} ... \left.\frac{\partial x_n}{\partial x_1}\right|_{x_2,...x_{n-1}} = (-1)^n$$

avec permutations. Cela nous permettra de vérifier le calcul des coefficients et même d'évaluer le troisième à partir du calcul des deux premiers (voir ci-dessous)

Définitions

Coefficients thermomécaniques (thermoélastiques)

Ce sont les coefficients, de dilatation volumique défini par

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,n},$$

relatif de pression, défini par

$$\alpha_p = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V,n} \text{ ou } \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V,n},$$

et de compressibilité isotherme, défini par

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,n}.$$

Ces formules sont définies à n constant (fixé).

Coefficients calorimétriques

Nous étudions *un* fluide en quantité définie ($n = 1$ ici) et obéissant à une équation d'état ou *en transformation de phase*. Dans les deux cas, nous avons deux variables indépendantes.

Considérons que T et V sont les variables indépendantes, alors

$$\delta Q = TdS(T,V) \equiv T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V dT + T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV$$

où nous savons déjà que

$$\left.\frac{\delta Q}{\partial T}\right|_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = C_V$$

et nous définirons un *nouveau* coefficient

$$T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = l$$

ce qui donne

$$\delta Q = C_V dT + ldV$$

La signification des deux termes est très claire. Le premier dit qu'à volume constant ($dV = 0$), l'échange de chaleur se traduit par un changement de la température, alors que le deuxième nous dit qu'à température constante ($dT = 0$), un échange de chaleur se traduit par un changement de volume. On connaît déjà ce type de terme résultant de l'échange de travail, puisque $dV \neq 0$, mais ici la porte est ouverte à un autre effet, celui de la chaleur latente présente dans la transformation de phase où, par exemple, le liquide reçoit de la chaleur et se transforme en gaz, donc augmente de volume, sans que la température ne change.

Ce dernier processus est évidemment absent du gaz parfait qui ne peut *pas* devenir liquide (pas d'interaction entre les molécules). Dans son rôle de chaleur latente, ℓ ne peut pas être évalué à partir de l'équation des gaz parfaits. On pourrait essayer de l'évaluer dans un modèle de gaz réel, mais celui de van der Walls ne décrit pas bien la région de changement de phase (cloche) et, conséquemment, ne donne pas une évaluation fiable de cette chaleur latente dans cette région.

L'expression totale pour la différentielle de l'énergie interne devient

$$dU = \delta Q + \delta W = C_V dT + l\,dV - pdV = C_V dT + (l-p)\,dV$$

Il est clair que le rôle joué par la chaleur latente est de générer une augmentation de l'énergie interne sous une augmentation de volume, ce qui correspond à la vaporisation du fluide.

Alternativement, si nous utilisons T et p comme variables indépendantes, nous aurons, toujours avec $n = $ cte,

$$\delta Q = TdS(T,p) \equiv T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p dT + T\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T dp$$

où nous savons que $T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p = C_p$ et nous définissons

$$T\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = k$$

ce qui nous donne

$$\delta Q = TdS(T,p) \equiv C_p dT + kdp$$

où, encore une fois le premier terme nous est très familier, alors que la signification du deuxième est clairement celui d'une chaleur latente lors d'un changement de phase, mais où le passage liquide-gaz est mesuré par le changement de pression. Encore une fois, ce phénomène ne se manifeste pas dans le modèle du gaz parfait et est probablement mal décrit dans celui

de van der Walls dans la région du changement de phase.

Calculs des coefficients dans le gaz parfait

Le fait qu'il n'y a pas de changement de phase dans le gaz parfait ne rend pas les coefficients l et k nuls, simplement que les effets qui seraient liés à la chaleur latente n'y seront pas décrits. Mais ce ne sont pas les seuls. Voyons voir . Cela peut sembler surprenant, mais les conséquences sont intéressantes ! Les relations de Maxwell suivantes nous seront utiles

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \quad \text{et} \quad \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$$

$$\Rightarrow \quad l = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \quad \text{et} \quad k = -T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$$

qui sont *faciles* à évaluer à partir de la loi des gaz *pV=nRT*

$$l = p \quad \text{et} \quad k = -V$$

Ainsi, de notre expression pour la différentielle de l'énergie ci-dessus, nous obtenons

$$dU = C_V dT + (p-p)\,dV = C_V dT$$

qui est fonction de la température seulement !

C'est le résultat de l'expérience de Joule pour lequel nous obtenons ici une justification théorique ! De façon similaire, nous avons aussi

$$dH = C_p dT$$

soulignant l'intérêt de l'enthalpie pour les processus à pression constante où, pour un gaz parfait, elle peut se réduire à une fonction de la seule température malgré le fait que ses variables *naturelles* soient l'entropie et la pression (à n fixe).

On peut établir des relations entre les coefficients mécaniques, les capacités thermiques et les coefficients calorimétriques. On peut consulter la littérature pour plus de renseignement, en particulier le livre de Pérez.

Transitions de phase

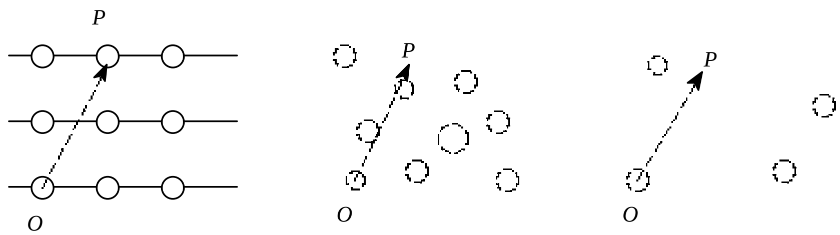
Chapitre 10

10.1 Définition

La première définition qui nous vient à l'esprit est celle du passage de liquide à gaz ou de solide à liquide et vice-versa. C'est un excellent exemple, mais qui n'épuise pas la question. Aujourd'hui, on différencie entre les transitions de phase de premier et de deuxième type. De plus, nous devrons être un peu plus quantitatifs dans notre définition, en utilisant la variation de certaines quantités thermodynamiques, comme l'entropie, la capacité calorifique,...

De façon générale, une transition de phase correspond à un changement d'*ordre* dans le système. Landau a d'ailleurs proposé l'utilisation d'un paramètre d'ordre pour paramétrer la dynamique de la transition. L'identification de ce paramètre d'ordre reste souvent une chose peu évidente, cependant. Il devrait être clair que le passage d'un solide à un liquide diminue l'ordre selon lequel les atomes/molécules sont arrangées.

Dans un solide, comme sur la figure 10.1, les atomes sont placés sur des sites dont ils ne s'écartent guère. Donc, pour un atome situé en O, la probabilité d'en trouver un autre en P est élevée. Cette même probabilité serait très faible pour un liquide et essentiellement nulle pour un gaz qui est très dilué (voir figure 10.1).



Solide Liquide Gaz

Figure 10.1 ◄►

Le liquide a une densité similaire à celle du solide mais pas d'arrangement fixe entre les positions relatives. Le mot technique est *corrélation* qui signifie probabilité de trouver quelque chose à tel endroit p/r à un point de référence. Choisissons le point de référence comme étant O où, par définition, se trouve une particule et évaluons la probabilité de trouver une autre quelconque particule/molécule au point P au bout du vecteur $\mathbf{r} = \overrightarrow{OP}$. Notons-la $\wp(\mathbf{r})$. Pour le solide, cette probabilité est très très forte lorsque ce vecteur se trouve être celui entre n'importe quelle paire de sites et négligeable autrement. Cette fonction dépend donc fortement de l'angle du vecteur $\mathbf{r}$ et apparaîtra comme une série de fonctions delta, avec haute probabilités en certains sites et une probabilité essentiellement nulle entre ces sites.

Dans le liquide, les atomes sont assez compacts, mais sans *direction* particulière, on attend donc que $\wp(\mathbf{r})$ soit plus faible en grandeur, mais plus uniforme en direction, donc n'ait pas de dépendance angulaire. En intégrant sur un volume, la probabilité totale devrait être du même ordre de grandeur que le solide.

Dans le gaz, la dilution rend $\wp(\mathbf{r})$ très faible à toute position $\mathbf{r}$.

Cette fonction de corrélation a donc des propriétés très différentes selon la phase. Malheureusement, elle est très difficile à calculer ou à mesurer, surtout dans les liquides et les gaz. Un outil sophistiqué, elle reste pour les spécialistes qui peuvent se permettre des calculs très lourds de structure atomique de la matière. Même aujourd'hui, ces calculs demeurent, au mieux, approximatifs.

Landau a popularisé la notion de paramètre d'ordre pour caractériser le passage d'une phase à une autre, mais il n'y a pas de définition formelle de ce qu'est le paramètre d'ordre. Ça peut être la densité : effectivement elle varie notablement entre les phases liquides et gazeuses. C'est un choix *populaire*, mais ce n'est pas le seul.

Certains changements de phase, dits de premier ordre, font intervenir une chaleur latente et cela a un impact important sur la variation de l'entropie (fusion, évaporation,...). Elles sont caractérisées par la cohabitation de différentes phases pendant la transformation. Le liquide est plus désordonné que le solide et le gaz plus désordonné que le liquide. Qui dit augmentation du *désordre* dit augmentation de l'entropie. Que ce soit une vaporisation, une fusion ou même une sublimation, ce type de transformation a lieu à une température constante pendant que s'échange la chaleur latente. Par exemple, l'eau qui bout reste à 100C tant qu'il reste de l'eau liquide, toute la chaleur fournie étant utilisée pour transformer le liquide en vapeur, c'est la *chaleur latente*. Pas d'augmentation de température, mais transfert de chaleur, donc augmentation d'entropie. Ainsi la capacité calorifique, disons à V constant

$$C_V = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_V = \frac{1}{T}\left.\frac{dS}{dT}\right|_V$$

va *diverger* puisque dS (dû au δQ fini de la chaleur latente) est fini et dT est nul ! ! C'est là un point remarquable. On dit de ce type de transition qu'elle est du *premier ordre*.

Il existe des transitions dites du *deuxième ordre* où la capacité calorifique (chaleur spécifique) ne diverge pas, mais est simplement discontinue. Ces transitions ne permettent *pas* l'existence simultanée des deux phases et il n'y a donc pas de chaleur latente, donc pas de *dS* fini. Cependant l'entropie variera généralement différemment de part et d'autre de la transition, de telle sorte que C_V ne diverge pas, mais sera discontinu. Ces transitions sont plus *instantanées* que celles du premier ordre. C'est le cas dans la transition où un conducteur normal devient un supraconducteur, par exemple. Les deux phases ne cohabitent pas, c'est l'une ou l'autre. On trouve aussi des transitions de ce type en magnétisme, par exemple le passage du ferromagnétique au paramagnétique qui se produit à la température de Curie (d'après Pierre Curie, le mari de Marie).

Dans notre environnement, les transitions les plus familières sont la vaporisation, la fusion et la sublimation (ça fait évaporer les bancs de neige). Elles sont du premier ordre et nous nous contentons ici d'une brève description de ce type de transition.

Il faut dire que les transitions de phases constituent un problème qui est aujourd'hui aux frontières de la Physique contemporaine. Le problème est très vaste et dépasse très largement le niveau de ce cours (et de ce que je sais !).

10.2 Les variables indépendantes

Au début du cours, nous nous sommes contentés d'une approche intuitive pour déterminer le nombre minimum de variables (indépendantes) pour spécifier UN état thermodynamique d'un fluide pur dans une phase (gazeuse). Cette opération a été réussie, trois variables sont suffisantes, comme le confirme l'expérience. Ici, nous devons faire preuve d'un peu plus de prudence, en particulier à cause de l'équilibre entre les différentes phases, parce que nous conservons cette condition d'équilibre pour définir l'existence d'un état thermodynamique.

Un fluide

Imaginons un seul fluide (un élément), de l'eau par exemple. Il peut exister sous trois formes ou phases, vapeur, liquide ou solide. Appelons de façon générale P le nombre de

phases et identifions ces phases par un suffixe (i) . Pour *chaque* phase du fluide, nous pouvons écrire

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \mu^{(i)}dn^{(i)} \quad , \ i = 1, 2, ...P$$

Les trois variables indépendantes sont, pour chaque phase, S, V et n, trois variables extensives. Clairement, cela signifie que nous avons l'intention d'écrire toutes nos variables thermodynamiques comme dépendant de ces trois variables a priori indépendantes.

Ainsi, nous écrirons, pour chaque phase

$$\begin{aligned} U &= U(S,\, V,\, n) \\ p &= p(S,\, V,\, n) \\ T &= T(S,\, V,\, n) \\ \mu &= \mu(S, V, n) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Trois variables indépendantes par phase et P phases font $3P$ variables indépendantes.

Mais nous imposons que le système soit à l'*équilibre*, ce qui impose que les variables intensives aient même valeur dans les trois phases

Équilibre thermique :	$T^{(1)} = T^{(2)} = ... = T^{(P)}$	$(P-1)$ équations
Équilibre mécanique :	$p^{(1)} = p^{(2)} = ... = p^{(P)}$	$(P-1)$ équations
Équilibre *chimique* :	$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} = ... = \mu^{(P)}$	$(P-1)$ équations

La condition d'équilibre (physique) nous impose $3(P-1)$ contraintes représentées par $3(P-1)$ équations (mathématiques), chacune réduisant de un le nombre de variables indépendantes. Cela nous en laisse un nombre

$$F = 3P - 3(P-1) = 3 \text{ degrés de liberté physiques}$$

Supposons maintenant que nous exerçons un certain contrôle sur la quantité. Nous l'avons fait fréquemment avec le gaz en fixant n le nombre de kmole présentes. Supposons donc que nous imposions une contrainte sur *chacune* des phases. Cela revient à fixer le volume occupé par chacune par exemple. Ainsi, fixer les P volumes $V^{(i)}$ impose P contraintes additionnelles et il ne restera que

$$F = (3-P) \text{ variables indépendantes}$$

Cela reste conforme à ce que nous faisions avec un gaz pur (donc $P = 1$), où les états d'une quantité fixée de gaz étaient définis par deux variables que nous avons souvent prises comme étant p et V (plan pV).

Si Nous avons deux phases présentes simultanément, alors il ne reste plus que

$$F = 3 - 2 = 1 \text{ variable indépendante}$$

c'est-à-dire UNE seule ! C'est en effet raisonnable, dans une cocotte-minute, par exemple, dans laquelle une quantité d'eau est chauffée, si on augmente la température, alors la pression augmentera automatiquement, ce qui ne laisse qu'une variable indépendante, la température ici.

Si nous avons trois phases présentes simultanément, alors il ne reste plus que

$$F = 3 - 3 = 0.$$

Il n'y a plus de variable indépendante, plus de degré de liberté. On ne peut pas changer l'état. Il n'y en a qu'un seul où les conditions sont telles que le gaz, le liquide et le solide coexistent dans un équilibre. On l'appelle le *point* triple. Les trois phases y sont simultanément en équilibre. C'est un POINT, un seul état possible. Par exemple, le point triple de l'eau est à $p = 610.6$ Pa et $T = 0.01$ C.

Remarque 10.1

En fixant la quantité pour chaque phase, nous étudions une situation statique, à l'arrêt, en équilibre. En évaporant de l'eau, il est clair que le volume de la phase gazeuse augmente beaucoup, ce qui semble aller à l'encontre de l'hypothèse ci-dessus. Cependant, si on arrête le transfert de chaleur, la situation devient statique, les phases se figent et leurs quantités

respectives sont constantes. C'est la situation étudiée ci-dessus. Cette contrainte signifie que nous n'étudions pas la dynamique de la transition, mais seulement ses résultats. C'est comme diviser une pente en escalier où nous étudions chaque palier, mais pas vraiment la montée d'un palier à l'autre.

Plus d'un fluide

Reprenons ce raisonnement pour le cas où nous avons plus d'une sorte de fluide en présence, disons K fluides différents. Dans ce cas, nous écrivons

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \sum_{l=1}^{K} \mu_l^{(i)} dn_l^{(i)} \quad , \; i = 1, 2, ...P$$

Initialement, nous avons$P(K+2)$ variables, c'est-à-dire, pour chaque phase, les K potentiels chimiques plus le volume plus l'entropie. Nous avons aussi $(P-1)(K+2)$ équations décrivant l'équilibre et qui sont

$T^{(1)} = T^{(2)} = ... = T^{(P)}$	$(P-1)$ équations
$p^{(1)} = p^{(2)} = ... = p^{(P)}$	$(P-1)$ équations
$\mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} = ... = \mu_l^{P}$	$K\,(P-1)$ équations
Total :	$(P-1)(K+2)$

puisque nous en avons $(P-1)$ pour chaque valeur de l qui va de 1 à K. Au total donc, il nous restera

$$(K+2)\,P - (K+2)\,(P-1) = K+2$$

variables indépendantes ou degrés de liberté. Si on utilise P variables extensives pour mesurer/fixer la quantité présente dans chaque phase, les volumes occupés par exemple, il ne restera plus alors que

$$F = K + 2 - P$$

variables indépendantes

10.3 Représentation graphique des changements de phase

Dans le plan $p - T$: les frontières

Nous travaillons ici avec une quantité donnée de fluide. Les courbes du graphique ne décrivent *pas* des processus de transformation, elles séparent le plan $p-T$ en régions, isolant les états où le fluide est un gaz, un liquide et un solide. Il s'agit d'une coupe à une valeur donnée de V dans le graphique à trois composantes p, V et T. L'utilisation du plan $p-T$ rend assez claire la division en régions de phase. Le *point* B est à l'infini, la courbe AB n'est pas bornée. Par contre, le point C est vraiment un point, la courbe AC se *terminant* en ce point (voir figure 10.2).

Sous la courbe OA, nous avons du gaz et au dessus, du solide. Sur la courbe, solide et gaz sont en équilibre, c'est la courbe de sublimation. En haut (gauche) de AB $(B \to \infty)$, nous avons le solide et (en bas à droite) du liquide, la courbe elle-même étant la courbe de fusion des états dans lesquels cohabitent liquide et solide. Relâchant la contrainte sur la quantité de fluide, cette courbe devient une surface dans le graphique complet $p - V - T$.

Au dessus de AC se trouvent les états de liquide et au dessous des états du gaz. Cette courbe, contrairement à AB se *termine* en C,appelé le point critique. Pour des températures plus élevées que T_c, nous avons généralement un gaz humide. Relâchant la contrainte sur la quantité de fluide, la courbe devient une surface dans le graphique complet $p-V-T$.

On note qu'au point A se retrouvent le gaz, le liquide et le solide en équilibre. C'est le point triple. Il s'agit véritablement d'UN état . Dans le graphique complet, si on ne contrôle pas tous les volumes de phase, ce point génère une courbe.

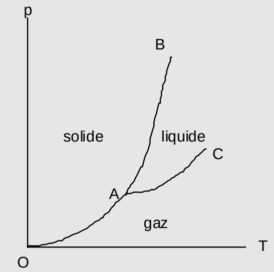


Figure 10.2 ▲

Isothermes pour n kmoles d'un fluide dans le plan $p-V$

Selon van der Walls, les isothermes d'un fluide ressemblent à la figure ci-dessous (voir figure 10.3)

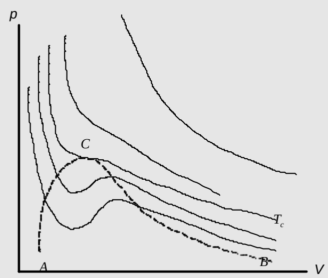


Figure 10.3 ▲

C'est le graphique des isothermes du gaz réel que nous avons déjà vu. Ici, les courbes décrivent des processus de transformation isothermique. Dans la région de la *cloche* (ACB), les isothermes à $T < T_c$ exécutent une descente avant de remonter. Ceci est un problème, ce comportement n'étant pas physiquement possible. Les isothermes à $T > T_c$ redeviennent des isothermes de plus en plus comme celle du gaz parfait à mesure que T devient de plus en plus grand que T_c. Ici, le point C est le même que celui de la figure précédente (les points A et B ne le sont pas)

Nous nous intéressons d'abord au point *critique* C, c'est-à-dire à l'isotherme critique. Il est clair que cet isotherme a, au point C un point d'inflection où la pente de l'isotherme est nulle (le point de contact avec la cloche). Nous utiliserons ces éléments pour l'identifier.

Le point critique se trouve à

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_T = 0 \quad \text{et} \quad \left.\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right|_T = 0$$

parce que ce point est un point d'inflexion et que la pente y est nulle.

Selon l'équation de van der Walls, cela donne, à n fixe, un seul état

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad V_c = 3nb.$$

On note que le rapport

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

est indépendant des coefficient a et b, lesquels varient d'un fluide à l'autre. Tous les fluides devraient donc y obéir. En réalité, on observe plutôt qu'il s'agit d'un ordre de grandeur, la valeur étant ≈ 0.23 pour H_2O et ≈ 0.30 pour ${}^4He$, etc.

Explication

Les isothermes sous la cloche n'ont pas de sens. Le comportement (voir figure 10.4) n'est pas acceptable puisqu'il correspond à $\partial p/\partial V > 0$, ce qui signifie une augmentation de pression sous augmentation de volume. Complètement contre-intuitif et jamais observé. La faute en revient à l'équation de van der Walls qui n'est pas capable de décrire quantitativement cette région. La recette pour corriger est *simple*, on traverse la région de la cloche par un processus horizontal, c'est-à-dire à pression constante (voir figure 10.5).

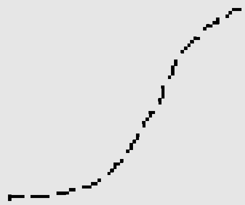


Figure 10.4 ▲

Ainsi, allant de la droite vers la gauche, la compression du gaz en augmente la pression jusqu'à ce qu'on arrive sur la cloche. À partir de là, la diminution du volume ne génère plus d'augmentation de pression, mais transforme le gaz en liquide, la pression demeurant constante. Ce mécanisme se poursuit et gaz et liquide cohabitent tant qu'il reste du gaz. Lorsque tout le gaz est transformé en liquide, nous avons atteint la frontière gauche de la cloche et on voit qu'une diminution additionnelle de volume va générer des pressions très élevées, les

liquides étant très peu compressibles. La *construction de Maxwell* dit que l'horizontale doit être construite de façon à ce que la surface $(-)$ soit égale à la surface $(+)$. C'est ainsi que sont déterminés les points a et b. Refaisant la même chose avec touts les isothermes définit littéralement la cloche en en fixant la frontière.

On voit donc que pour $T < T_c$, la compression peut liquéfier un gaz. Ceci cesse d'être vrai pour des températures supérieures à T_c. Ce comportement correspond à ce que nous observons dans la nature.

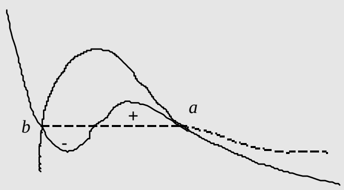


Figure 10.5 ▲

10.4 Clausius-Clapeyron : la pression/tension de vapeur

Nous étudions un gaz en équilibre avec son liquide, mais ne contraignons que la grandeur totale (volume) du système, cela laisse donc deux variables indépendantes que nous choisirons ici comme étant T et p. Équilibre signifie que les variables intensives sont égales, donc

$$T_{li} = T_g = T$$
$$p_{li} = p_g = p$$
$$\mu_{li} = \mu_g = \mu$$

Ayant conservé les variables (d'état) T et p indépendantes, nous aurons alors

$$\mu_{li}(T,p) = \mu_g(T,p) = \mu(T,p) \quad \Rightarrow \quad d\mu_{li}(T,p)_{li} = d\mu_g(T,p) = d\mu(T,p)$$

De l'équation de Gibbs-Duhem, nous écrivons

$$d\mu_{li}(T,p)_{li} = -\tfrac{S_{li}}{n_{li}}dT + \tfrac{V_{li}}{n_{li}}dp$$
$$d\mu_g(T,p)_g = -\tfrac{S_g}{n_g}dT + \tfrac{V_g}{n_g}dp$$

Notons $s = S/n$ et $v = V/n$. À l'équilibre, les deux volumes sont fixés, ce qui ne laisse qu'une seule variable indépendante. Ainsi, p devient fonction de T (ou vice-versa). On obtient cette relation en utilisant l'égalité $d\mu_{li}(T,p)_{li} = d\mu_g(T,p)$, ce qui donne

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{li} - s_g}{v_{li} - v_g} = \frac{s_g - s_{li}}{v_g - v_{li}}$$

À l'équilibre (autour de), nous avons

$$S_g - S_{li} = \frac{\Delta Q_{li\to g}}{T} \quad \Rightarrow \quad s_g - s_{li} = \frac{\Delta Q'_{li\to g}}{T}$$

où

$$\Delta Q'_{li\to g} = \frac{Q_g}{n_g} - \frac{Q_{li}}{n_{li}}$$

permettant d'écrire

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q'_{li\to g}}{T(v_g - v_{li})}$$

Dans beaucoup de cas, $v_g >> v_{li}$, et alors

$$\frac{dp}{dT} \cong \frac{\Delta Q'_{li\to g}}{T v_g}$$

Pour un gaz parfait $v_g \equiv \frac{V_g}{n} = \frac{RT}{p}$ et alors

$$\frac{dp}{dT} \cong \frac{p}{RT^2}\Delta Q'_{li\to g} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} = \frac{p}{RT^2}\Delta Q'_{li\to g}dT$$

Ainsi, pour un échange donné de chaleur, nous pouvons intégrer cette expression de T_0 à T

$$p(T) = p(T_0)\exp\left\{-\frac{\Delta Q'_{li\to g}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}$$

qui montre que la pression augmente très rapidement lorsque T s'éloigne significativement de T_0.

Voyons un exemple d'utilisation. À pression atmosphérique, 1 atm., l'eau bout à 373K. Quelle pression doit être appliquée si on veut élever cette température à 400K, à 500K ? Sachant que la chaleur (latente) de vaporisation est 4.07x10^7 J/kmole et que la valeur de R est 8314.4 J K^{-1}kmole, on calcule assez facilement que :

À T = 400K :

$$\frac{p(T)}{p(T_0)} = \exp\left[-\frac{4.07\times10^7}{8314.4}\left(\frac{1}{400}-\frac{1}{373}\right)\right] = \exp(0.88585) \cong 2.42$$

à T = 500K :

$$\frac{p(T)}{p(T_0)} = \exp\left[-\frac{4.07\times10^7}{8314.4}\left(\frac{1}{500}-\frac{1}{373}\right)\right] = \exp(3.333) \cong 28$$

On voit que cette pression augmente dramatiquement avec la température.

Il y a un très grand nombre de situations où il est intéressant d'étudier des changements de phase ou de présence simultanée de plus d'une phase dans un système. Ce n'est pas notre objectif de les étudier toutes. La littérature en décrit quelques unes.

10.5 Classification des changements de phase

Nous introduisons ici une partie du langage moderne utilisé par les physiciens dans l'étude des changements de phase. Il s'agit d'un domaine en pleine évolution et à la pointe de la recherche moderne. Notre présentation restera semi-quantitative.

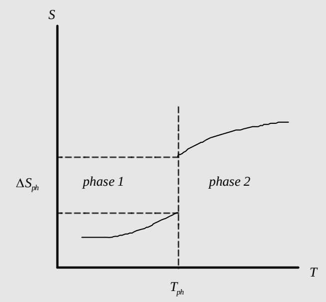


Figure 10.6 ▲

Transitions du premier ordre

Nous sommes familiers avec les transitions de phase du premier ordre dans lesquelles la transition se fait à température constante avec chaleur latente. Par exemple, si on fait chauffer de l'eau sa température augmente jusqu'à atteindre 100 C. Si on continue à lui fournir de la chaleur, elle est utilisée, non pour augmenter la température, mais pour transformer l'eau en gaz (vapeur) . Cette chaleur, moteur du changement de phase, s'appelle la chaleur latente. Intuitivement, la vapeur est plus désordonnée que le liquide, donc la transition de phase s'accompagne d'une augmentation d'entropie qu'on calcule facilement .

$$\Delta S_{ph} = \frac{\Delta Q_l}{T_{ph}}$$

où ΔQ_l est la chaleur latente échangée et T_{ph} est la température (constante) de la transformation de phase .

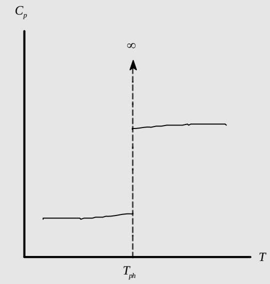


Figure 10.7 ▲

Il est intéressant de représenter l'entropie en fonction de la température (voir figure 10.6)où ΔS_{ph}est le gain d'entropie dû au changement de phase. On a une situation de ce type lors de la fusion de la glace en eau, par exemple.

Nous savons que la capacité calorifique est $C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V$. Cette quantité sera clairement divergente à T_{ph} puisque l'entropie varie alors que T_{ph} reste constant, donc $dT = 0$. Les expériences sont souvent faites en système ouvert où c'est la pression qui demeure constante (égale à la pression de l'environnement). Dans ce cas, on étudiera plutôt la capacité calorifique à pression constante

$$C_p = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p .$$

La figure ci - dessous illustre l'allure générale du comportement de cette quantité (voir figure 10.7) et, de façon générale, sa pente à gauche et à droite de cette divergence n'est pas la même

(on parle de gaz réels, pour les gaz parfaits $C_p = cte$). Une transition caractérisée par une singularité (divergence) de C_p à T_{ph} est dite du premier ordre.

Transition du 2ième ordre

Dans le cas d'une transition du 2ième ordre, il n'y a pas de chaleur latente, donc il n'y a pas de cohabitation des phases. Ces transitions ne sont pas aussi intuitives que celles du 1er ordre que nous voyons tous les jours. Elles sont néanmoins très importantes et ont fait l'objet d'études très approfondies ces dernières décennies.

Dans une transition du 2ième ordre, il n'y a pas de chaleur latente, donc l'entropie ne diverge pas. Cependant, elle est généralement discontinue. La figure ci-dessous décrit une telle situation (voir figure 10.8).

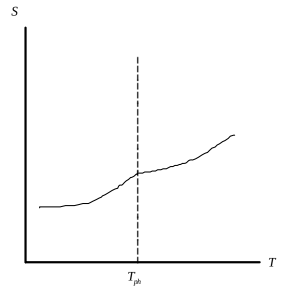


Figure 10.8 ◄►

Cela génère dans la chaleur spécifique un comportement où cette chaleur spécifique ne diverge pas, mais n'est pas continue non plus (voir figure 10.9).

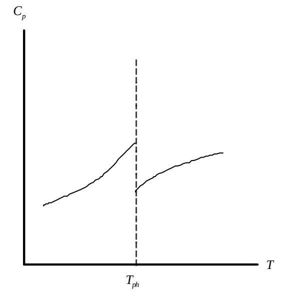


Figure 10.9 ◄►

La transition conducteur-supraconducteur est de ce type, le passage magnétique-ferromagnétique aussi,...

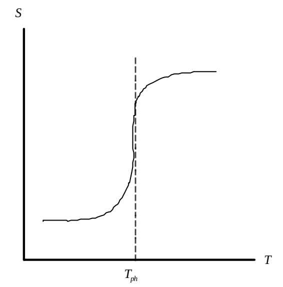


Figure 10.10 ◄►

Transition λ

On peut imaginer d'autre types de transition, par exemple la transition dite de "*type*" λ qui caractérise le passage à la superfluidité dans ^{4}He et montre un comportement continu de $S(T)$ mais avec une montée $\sim$ verticale. Ce cas est un peu à cheval entre les transitions du 1ier ordre et du 2ième ordre (voir figure 10.10) cela "génére" un c_p particulier dont le comportement a

l'allure de la figure ci-dessous (voir figure 10.11) différent de ce qui a déjà été vu et dont l'allure a donné son nom, lambda, à cette transition . La capacité calorifique tendra d'autant vers l'infini à T_{ph} que la pente de variation de S sera abrupte à cette température.

Autres variables/paramètres

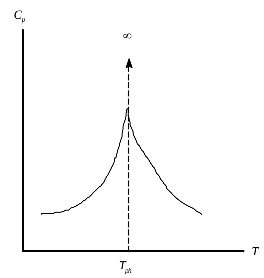
Nous avons insisté sur les relations $S(T)$ et $C_p(T)$, mais d'autres quantités thermodynamique ont un comportement "particulier" dans la région de la transition de phase. Le paramètre d'ordre, la compressibilité, les paramètres d'expansion, la pression, pourrait avoir des comportements qu'il nous faudrait décrire autour de la transition de phase.

Ainsi, par exemple, la compressibilité

$$\kappa = - \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T$$

pourra avoir un comportement "singulier" autour de la transition.

Figure 10.11 ◀▶



10.6 Paramétrage : indices critiques

On utilise souvent le terme "critique" pour baptiser la transition de phase. Ce terme étant assez consacré, nous l'utiliserons ici. Il ne s'agit *pas* du point critique déjà rencontré, mais on utilise néanmoins le même terme. Nous noterons donc ici T_c la température à laquelle se produit la transition. Nous utiliserons des lois de puissance pour décrire les comportements et ces lois feront apparaître des indices ou exposants critiques.

Le paramètre d'ordre

Dans une transition liquide- gaz, un choix "populaire" pour le paramètre d'ordre de Landau est la différence de densité entre le liquide et le gaz

$$\psi = \rho_l - \rho_g$$

C'est un choix *raisonnable*, au sens où sa valeur paramétrise assez bien la situation , la densité étant très différente dans les deux phases (liquide et gaz)

Autour de T_c, on paramétrera son comportement par

$$\psi \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta}$$

β étant l'indice critique pour la densité.

La capacité calorifique

On a vu qualitativement, à partir des graphiques que C_p ou (C_V) peut diverger à la température de changement de phase, ici T_c et avoir un comportement différent à gauche et à droite, c'est-à-dire n'est pas la même dans le gaz et dans le liquide (très possible). Nous aurons besoins de deux indices critiques et écrirons

$$C_V = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_c} - 1\right)^{-\alpha} & \text{si } T \geqslant T_c \\ \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\alpha'} & \text{si } T \leqslant T_c \end{cases}$$

qui divergera à $T = T_c$ si $\alpha > 0$.

Compressibilité

Nous utilisons une paramétrage semblable pour la compressibilité, prévoyant que la compressibilité du gaz et du liquide seront effectivement très différentes

$$\kappa = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_c} - 1\right)^{-\gamma} & \text{si } T \geqslant T_c \\ \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\gamma'} & \text{si } T \leqslant T_c \end{cases}$$

La pression

La pression est variable intensive et est la même pour les deux phases

$$p - p_c \propto |\rho - \rho_c|^\delta \quad \text{à } T = T_c$$

Nombre d'indices

Nous avons identifié ici 6 indices-exposants critiques. On peut penser que les autres quantités thermodynamique feront apparaître de nouveaux indices. Il n'en est rien, 6 est suffisant, les autres étant tous reliés à ces derniers. Nous ne démontrons pas ce fait ici. C'est un des succès de ce champ de la physique, qui est très moderne, d'avoir identifié ce résultat non trivial. Il faut aussi arriver à calculer ces indices critiques à partir de principes premiers. Nous sommes ici à la pointe de la physique moderne, dans un champ de recherche très actif, le premier outil simplifié, le modèle d'Ising, n'ayant vu sa solution analytique $2-D$ obtenue qu'en en l947 (Onsager). Nous l'avons sophistiqué aujourd'hui, mais restons incapables de résoudre analytiquement le modèle d'Ising en $3-D$. C'est de ce champ de recherche qu'est né la méthode dite du "groupe de renormalisation" qui joue aujourd'hui un rôle central en théorie du champ (mécanique quantique relativiste, l'outil physique le plus fondamental dont nous disposons). Voir le livre de Greiner par exemple.

Universalité dans les transitions du 2ième ordre

Les transitions de phase du ler ordre ne sont *pas* universelles, au sens où la valeur des exposants critiques varie d'un fluide à l'autre. Le tableau ci-dessous donne certaines valeurs

	Ar	Xe	CO_2	^{3}He	^{4}He
α'	< 0.25	< 0.2	0.124	0.105	0.017
α	< 0.40	–	0.124	0.102	0.017
β	.362	0.35	.34	.361	.354
γ'	1.20	–	1.1	1.17	1.24
γ	1.20	1.3	1.35	1.17	1.24
δ	–	4.4	5.0	4.21	4.00

Cela reflète le fait que la chaleur latente n'est pas la même pour tous les fluides, ce qui est bien connu.

Par contre, les transitions du 2ième ordre n'ont pas de chaleur latente et les exposants critique "devraient" être les mêmes pour toutes ces transitions : supraconductivité, para/ferromagnétique,.. Et de fait ce type de transition est "universel", au sens où il semble que tous ces phénomènes, même s'ils sont *très* différents en nature et mécanisme, obéissent tous aux mêmes lois de puissance ! c'est-à-dire ont les mêmes exposants critiques. Cela a suscité beaucoup de recherche ces dernières années, avec une gamme croissante d'outils, afin de déterminer la valeur de ces exposants. Les valeurs généralement admises ici, pour les transitions du 2e ordre, sont

$$\alpha = \alpha'$$
$$\beta = \beta' \cong 0.33$$
$$\gamma = \gamma' \cong 1.33$$
$$\delta \cong 4.2$$

Chapitre 11

Extension aux systèmes non gazeux

11.1 Introduction

Contributions à l'énergie

Notre première loi est centrée sur la notion d'énergie interne qui n'est absolument pas exclusive à la thermodynamique. On parle d'énergie dans tous les champs de la physique. En fait c'est un *concept central* en physique, probablement le plus important. Nous avons écrit

$$dU = \underbrace{TdS}_{\substack{\text{contribution}\\\text{thermique}}} - \underbrace{pdV}_{\substack{\text{contribution}\\\text{mécanique}}} + \underbrace{\mu dn}_{\substack{\text{contribution}\\\text{chimique/atomique}}}$$

Notons ici immédiatement deux choses. D'abord le terme tenant compte de la contribution mécanique est ici spécialisé aux gaz. En fait, il origine de l'expression plus générale$\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}$. Ici $d\mathbf{l}$ est la longueur matérielle du déplacement le long duquel la force $\mathbf{F}$ est appliquée. D'un autre côté, nous n'avons pas tenu compte d'autres formes d'énergie, comme les énergies d'origine électriques ou magnétiques par exemple.

Si les "particules" qui constituent le système portent une charge q et qu'il y a un champ électrique extérieur, $\mathbf{E}$, de potentiel électrostatique ϕ, alors on doit ajouter un terme $q\,d\phi$ à l'expression pour *dU*. Si les particules portent un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$. et que le système est soumis à un champ d'induction magnétique $\mathbf{B}$, alors on doit ajouter un terme $\boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{B}$ à *dU*.

Ainsi on lirait

$$dU = TdS - \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} + \mu dn + qd\phi - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

Remarque 11.1

Il est regrettable que le même symbole μ soit utilisé pour le potentiel chimique et le moment dipolaire, mais ces symboles sont pratiquement universels. On peut, afin d'éviter toute confusion (improbable) utiliser $\mathbf{m}$ au lieu de $\boldsymbol{\mu}$ pour le moment dipolaire.. Seul le moment magnétique est un vecteur, le potentiel chimique est un scalaire

On peut penser regrouper dans dW l'ensemble

$$dW = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} + \mu dn + qd\phi - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

parce qu'il s'agit, dans les trois termes d'énergie transmise (positive) sous forme de travail fourni au système.

Solides et liquides

Nous n'avons vu apparaître les liquides (et par extension les solides) que dans la discussion des changements de phase. Nous n'avons pas fait une étude thermodynamique de ces systèmes, ayant concentré notre effort sur les gaz. Pourtant un liquide est aussi un "fluide" et partage certaines propriétés avec le gaz. Notre problème majeur est que nous n'avons pas d'équation d'état pour les liquides (ni les solides), ce type d'équation étant beaucoup plus difficile à obtenir dans ces cas. On peut compenser en utilisant des relations générales (certaines des choses que nous avons développées ne dépendent pas d'une loi des gaz) , comme les définitions de l'énergie, de l'entropie, les notions de pression, de volume, de température,...les relations de Maxwell et nous pourrons nous aider de quelques coefficients, définissables thermodynamiquement et mesurables expérimentalement qui introduirons dans notre étude les propriétés et la dynamique qui nous sont refusées ou ne sont pas décrites par la lois des gaz. Ces coefficients sont par exemple C_V, C_p, la compressibilité κ, le coefficient d'expansion thermale, β.

Nous savons, en effet, définir

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T$$

Pour un gaz (disons parfait pour simplifier)

$$V = \frac{nRT}{p} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = -\frac{nRT}{p^2}$$

$$\therefore \quad \kappa = -\frac{nRT}{p^2 V} = \frac{1}{p}$$

où on voit bien que la valeur de κ reflète la dynamique du gaz telle que décrite par la loi des gaz. En l'absence d'un telle loi, dans un liquide par exemple, on peut conserver la définition

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T$$

et mesurer expérimentalement cette quantité, ce qui nous permettra d' "apprendre" à travers cette mesure une partie de la dynamique qui serait autrement contenue dans une équation d'état que nous n'avons pas. De même

$$\beta = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$$

donne, avec la loi des gaz parfaits

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = \frac{nR}{p} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{V}\frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

dont la valeur évaluée ici reflète la dynamique des gaz parfaite. En mesurant cette quantité, pour un liquide par exemple, on va donc chercher, via la mesure, de l'information sur une équation d'état qui nous est inconnue sous sa forme générale.

Il en va de même pour les capacités calorifiques. Nous savons qu'une conséquence de la loi des gaz parfaits est que $C_V = cte$, en fait

$$C_V = \frac{n}{2}R \qquad n = \text{ \# de degrés de liberté}$$

et que $C_p = C_V + R$.

Ces valeurs et relations ne sont plus valables dans un liquide par exemple et la mesure de ces quantités nous libérera d'une équation d'état que nous ne connaissons pas.

11.2 Systèmes mécaniques simples non gazeux

Un exemple classique est fourni par l'étude de l'étirement d'une tige disons métallique vs celui d'un élastique lorsque soumis à une force. Dans les deux cas il y a étirement, mais la thermodynamique des deux processus est différente. Dans un cas l'entropie augmente, dans l'autre elle diminue ! Il y a évidemment des conséquences. L'étirement de la tige métallique peut être causé par chauffage, c'est-à-dire en élevant la température de la tige. Par contre, l'allongement de la bande élastique est accompagné d'un abaissement de sa température ! !

11.3 Processus adiabatiques dans les liquides (et les solides)

Nous nous restreignons ici à des processus où $dS = 0$ et nous imposons aussi $dn = 0$. À l'équilibre, il n'y a aucun transfert de chaleur ($dS = 0$), ce qui ne signifie pas que le système est arrêté, simplement qu'il n'y a plus de flux net de *chaleur*.

A priori 3 variables sont indépendantes, la condition $dn = 0$ réduit ce nombre à deux et $dS = 0$ le réduit à un. Nous allons utiliser explicitement $dS = 0$ pour arriver à ce résultat. Il est important de souligner qu'il s'agit ici de fixer les conditions expérimentales et d'examiner les conséquences. Nous prenons d'abord dS *quelconque* $\Rightarrow$ S est fonction de deux variables, par exemple T et p et *de façon générale*

$$dS\,(T,p) = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T dp$$

nous imposons $dS = 0$, donc

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T dp = 0$$

ce qui rend, par exemple, p fonction de$T$ puisque une relation est établie entre *dp* et *dT*.

Dans cet exemple précis, nous savons les *résultats généraux*

$$\left.\begin{array}{lll} T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_v = C_V & \Rightarrow & \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_v = \frac{C_V}{T} \\ T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p = C_p & \Rightarrow & \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p = \frac{C_p}{T} \end{array}\right\} dS = 0 \;\Rightarrow\; \frac{C_p}{T}dT + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

Les relations de Maxwell (à partir de H) donnent

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \equiv -V\beta$$

puisque

$$\beta = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$$

donc

$$\frac{C_p}{T}dT - V\beta dp = 0 \quad\Rightarrow\quad \frac{dT}{T} = \frac{V\beta}{C_p}dp$$

également,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$$

On peut exprimer $V = V(T,p)$

$$\begin{aligned} \therefore\quad dV &= \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T dp \\ &= -V\kappa dp + V\beta dT \end{aligned}$$

où

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

isolant $dp = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{V\kappa} dV$ on obtient

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \frac{\beta}{\kappa} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T$$

Écrivant $S = S(V, T)$

$$\begin{aligned} dS &= \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV + \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_v dT \\ &= \frac{\beta}{\kappa} dV + \frac{C_V}{T} dT \equiv 0 \end{aligned}$$

on déduit

$$\frac{dT}{T} = -\frac{\beta}{\kappa C_V} dV$$

et nous avons déjà

$$\frac{dT}{T} = \frac{V\beta}{C_p} dp$$

et les deux ensemble donnent

$$\frac{dV}{V} = -\kappa \frac{C_V}{C_p} dp$$

ce qui est véritablement une relation entre une variation de V et une variation de p dans les conditions expérimentales décritent plus haut.

Distribution de Maxwell-Boltzmann

Chapitre 12

Dans cette deuxième partie du cours, nous allons étudier :

1. Le développement d'outils microscopiques pour décrire des systèmes complexes de façon aussi simple que possible. Nous nous concentrerons sur la théorie cinétique des gaz (parfaits) avec quelques indices de généralisations possibles.

2. Certaines propriétés macroscopiques (thermodynamiques) à partir des outils minimaux définis en **1.**

3. Certains mécanismes présents dans la phase hors d'équilibre et dont l'effet est de mener à l'équilibre .

Avant tout cependant, un bref rappel de techniques mathématiques simples et une introduction au principe d'ergodicité.

12.1 Bref rappel et ergodicité

Coordonnées sphériques

Les coordonnées sphériques permettent de déterminer la position d'un point par la donnée de trois coordonnées définies comme $r,\ \theta$ et φ. Seul le premier a une mesure de longueur, les deux autres sont des angles (voir figure 12.1).

Entre les coordonnées cartésiennes et sphériques du même point, nous avons les lois de transformation suivantes

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$
$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$
$$z = r \cos\theta$$

avec les domaines de variation

$$r \in [0,\ \infty]$$
$$\theta \in [0,\ \pi]$$
$$\varphi \in [0,\ 2\pi]$$

Les éléments de volume sont

$$d^3\mathbf{r} = dx\, dy\, dz = r^2 dr\ \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = r^2 dr\, d\Omega$$

D'un autre côté l'angle solide Ω , défini par les angles *plans* θ et φ couvre 4π comme on le vérifie directement en intégrant sur les angles

$$\oint d\Omega = \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2 \cdot 2\pi = 4\pi$$

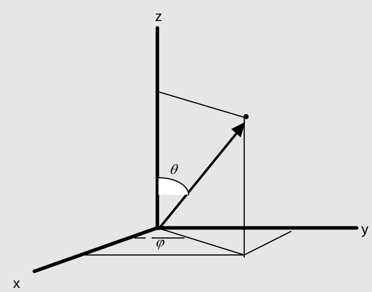


Figure 12.1 ▲

Principe d'ergodicité

Toute notre approche statistique repose sur l'hypothèse d'ergodicité qui dit qu'on peut remplacer une moyenne dans le temps par une moyenne sur un ensemble comprenant un très grand nombre de *composantes* identiques. La moyenne sur le temps d'une fonction $f(x)$ se noterait $\langle f(x)\rangle_t$ et se calculerait par

$$\langle f(x)\rangle_t = \frac{1}{T}\int_0^T f\left(x\left(t\right)\right)\, dt$$

Pour obtenir *une* valeur numérique pour cette intégrale, on doit *choisir* une fonction $x(t)$, c'est-à-dire une *trajectoire* $x(t)$, donc une loi d'évolution temporelle. En présence d'un très grand nombre de *particules*, ces trajectoires deviennent impossibles à obtenir. La moyenne sur le temps est alors remplacée par la moyenne sur l'ensemble. Utilisant la moyenne temporelle, on dit que la particule qui, dans un laps de temps T , passe t_n temps dans l'état n a la probabilité

$$P_n = \frac{t_n}{T}$$

d'être trouvée dans cet état.

Nous y substituons la définition suivante : nous comptons le nombre N_n de particules dans l'état n à un moment donné. À l'équilibre ce nombre devrait être une constante et nous disons pouvoir évaluer P_n par une moyenne sur l'ensemble (de N particules)

$$P_n = \frac{N_n}{N}$$

Si les états forment une suite continue, nous avons alors une densité de probabilité, $\wp\left(u\right)$, sur la variable aléatoire u, au lieu d'une probabilité sur la variable discrète n.

L'idée fondamentale consiste à utiliser ces notions de moyenne sur l'ensemble pour calculer les quantités thermodynamiques que nous identifierons comme étant des valeurs moyennes sur l'ensemble d'un grand nombre de particules ou de cas identiques.

C'est là le principe d'ergodicité appliqué à la thermodynamique, que ce soit pour le cas discret ou le cas continu. La section suivante explique mieux la différence entre cas discret et cas continu et illustre, de façon plus explicite, comment s'articulent valeurs moyennes et principe ergodique.

12.2 Probabilité vs densité de probabilité

Variable aléatoire discrète : Probabilité

Tirer à pile ou face donne pile une fois sur deux et face une fois sur deux, à condition de répéter l'expérience un nombre suffisant de fois. Il est *impossible* de prédire exactement le résultat d'un tir.

Le dé a six faces et si on le lance, on une chance sur six d'obtenir disons 3. Cela aussi ne se vérifie expérimentalement que si on lance le dé un très grand nombre de fois.

À chaque expérience la probabilité est

$$P(\text{face}) = 1/2$$

pour la pièce de monnaie

$$P(3) = 1/6$$

pour le dé.

Ces deux exemples sont caractérisés par le fait que la variable aléatoire, qu'on peut appeler x, est discrète, au sens où elle ne peut prendre qu'un nombre dénombrable de valeurs. Ici

$$x_n = (\text{pile,face})\,, \quad n = 1, 2$$

pour la pièce de monnaie

$$x_n = (1, 2, 3, 4, 5, 6) \,, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

pour le dé

Dans les cas où la variable aléatoire est discrète, on peut parler directement de probabilité. Par exemple, $P(3) = 1/6$.

On doit vérifier la normalisation la probabilité par une somme sur toutes les possibilités

$$\sum_{n}^{\text{toutes possibilités}} P_n = 1 \quad \text{ou} \quad \sum_{n}^{\text{toutes possibilités}} P\left(x_n\right) = 1 \quad \text{(autre notation)}.$$

afin de garantir qu'*un* tir, *un* lancer, va nécessairement donner *un* résultat.

Dans les exemples ci-dessus, chaque possibilité a même probabilité. Ce n'est pas toujours le cas et on peut avoir $P(x_n) \neq P(x_m)$ si n est différent de m. De façon un peu équivalente, un résultat peut avoir un effet différent, par exemple, si je ne gagne rien pour chaque face et gagne 1$ pour chaque pile. Intuitivement, en moyenne je gagnerai 0.50$ par tir et ça se calcule par

$$\langle \text{gain} \rangle = \sum_{n=1}^{2} \text{gain}_n P(x_n) = 0\$ \cdot \frac{1}{2} + 1\$ \cdot \frac{1}{2} = 0.50\$$$

Tout à fait de la même façon, la valeur moyenne d'une quantité m qui prend la valeur m_n dans l'état n, aura, sur l'ensemble, une valeur moyenne calculable par

$$\langle m \rangle = \sum_{n}^{\text{tous}} m_n P(x_n)$$

Variable aléatoire continue : Densité de probabilité

Dans beaucoup de cas, la variable aléatoire est continue et peut alors prendre une quantité non dénombrable de valeurs. Par exemple la position x d'une particule dans l'intervalle $x \in [0,L]$.

Dans ce cas, il devient impossible d'associer une probabilité à chacune de des valeurs possibles pour la variable (aléatoire) x et on peut en donner deux raisons empiriques. D'abord, si on tente d'associer une probabilité à une valeur donnée de x, disons x_i, on voudra écrire cette probabilité comme $P(x_i)$ et on devra continuer d'imposer la normalisation des probabilités

$$\sum_{i}^{\infty} P(x_i) = 1$$

mais ceci est impossible parce que la somme porte sur un nombre incommensurable de possibles valeurs, de telle sorte qu'il n'est pas possible de choisir pour les $P(x_i)$ des valeurs assez petites pour que la somme ne soit pas infinie, seules les valeurs $P(x_i) = 0$ pouvant empêcher la somme de diverger. D'un autre côté, on est strictement *incapable* de vraiment définir chaque valeur, x_i, cette opération exigeant un nombre infini de décimales. La seule solution consiste à considérer un intervalle, aussi petit qu'on veut entre x et $x + dx$. Là on peut parler de la probabilité de trouver la particule entre ces deux points. Clairement cette probabilité est proportionnelle à la grandeur de l'intervalle lui-même, donc à dx et nous écrivons

$$dP\left(x\right) = \wp\left(x\right)\, dx$$

Ici, $dP\left(x\right)$est une probabilité, mais $\wp\left(x\right)$ n'en est pas une, ayant les dimensions inverses de x lui-même, ce qui suggère le nom de densité de probabilité. La normalisation de la probabilité sera assurée par

$$\int_0^L dP\left(x\right) = \int_0^L \wp\left(x\right)\, dx = 1$$

l'utilisation d'intégrales au lieu de sommes reflétant le caractère continu de la variable aléatoire. Ce résultat est très général et nous allons l'utiliser dans ce qui suit.

Quantités thermodynamiques comme moyennes sur l'ensemble

Nous marions ici le principe ergodique et la notion de valeur moyenne

Cas discret

Supposons que la variable aléatoire est u_n où n = 1,2,3... Ses valeurs possibles sont donc dénombrables, même si infinies en nombre. Soit une quantité physique $A(u)$. Le système est dans UN état, on doit donc pouvoir normaliser les probabilités P_n (= probabilité de trouver le système dans l'état n). Il faut donc imposer

$$\sum_{n}^{\text{tous}} P_n = 1$$

La quantité thermodynamique qui lui correspond sera définie comme la moyenne sur l'ensemble

$$A_{\text{thermod}} = \langle A(u) \rangle = \sum_{n}^{\text{tous}} P_n A\left(u_n\right)$$

Cas continu

Si la variable u est continue sur un domaineD_u, nous avons alors une densité de probabilité, notée ici$\wp(u)$. La variable aléatoire u est continue et s'applique aussi une contrainte de normalisation de la probabilité qui se lit ici comme

$$\int_{D_u} \wp(u) du = 1$$

Supposons une quantité physique $A(u)$ dépendant de cette variable continue. La quantité thermodynamique qui lui correspond sera

$$A_{\text{thermod}} = \langle A(u) \rangle = \int_{D_u} \wp(u) A(u) du$$

On a donc vu comment marier valeur moyenne et principe ergodique. Ces expressions générales seront exploitées dans ce qui suit.

Chapitre 13

Théorie cinétique des gaz parfaits

13.1 Approche simplifiée

Énoncé de la question

Nous cherchons à relier la température d'un gaz à l'énergie cinétique des atomes/molécules. Nous devons introduire certains concepts de la physique statistique puisque nous discutons ici au niveau microscopique. Cependant nous limiterons cet emprunt au minimum.

Chaque particule a une vitesse $\mathbf{v}$ qui change dans le temps. Mais, à l'équilibre, un nombre égal de particule reste dans l'intervalle ($\mathbf{v}$, $\mathbf{v} + d\mathbf{v}_)$, même si ce ne sont pas les mêmes particules. Ceci n'est possible que si le nombre de particules est très élevé. Il cesse alors d'être significatif de chercher à suivre les particules individuellement (c'est impossible) et nous nous tournons vers la notion (statistique) de distribution. Cette distribution est constante dans un état thermodynamique (à l'équilibre). La distribution donne le nombre $dN(\mathbf{v})$ (certains auteurs écrivent $d^3N(\mathbf{v})$ à cause des 3 dimensions, c'est-à-dire à cause des 3 composantes de la vitesse) de particules dont la vitesse est comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Les valeurs possibles de $\mathbf{v}$ sont en nombre ∞ non dénombrable, puisque la vitesse est une variable continue. Nous aurons donc des *densités* de distribution et pour suivre une notation assez habituelle, nous les écrivons $\wp(x) = f(x)$, cette dernière notation étant d'utilisation assez généralisée.

Il est logique d'écrire le nombre de particules dont la vitesse est comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ comme étant

$$dN(\mathbf{v}) = N\, f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}$$

où N = nombre total de particules

$$f(\mathbf{v}) = \text{distribution}$$

$$d^3\mathbf{v} = \text{intervalle}$$

On doit évidemment garantir la conservation du nombre de particules et imposer la condition

$$\int_{\text{tout}} dN(\mathbf{v}) = \int_{\text{tout}} N\, f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} = N \int_{\text{tout}} f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} = N$$

$$\Rightarrow \quad \int_{\text{tout}} f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} = 1$$

C'est la contrainte de normalisation de la probabilité appliquée à un cas continu.

La fonction f est précisément cette fonction que nous cherchons pour faire le pont entre une description microscopique et la description macroscopique que nous connaissons sous le nom de thermodynamique.

Ébauche de réponse

Nous cherchons à déterminer la forme d'une fonction, f , qui décrit des propriétés microscopiques, alors que nous ne disposons pour l'instant que d'un modèle macroscopique (thermodynamique). Nous allons tenter d'établir des ponts entre les quantités micro et les quantités macro. Commençons avec la pression (macro) qui apparaît sur une surface en contact avec le gaz, la surface extérieure par exemple. Supposons que cette surface est le mur vertical ci-dessous et qu'une particule de vitesse $\mathbf{v}$, avec composantes v_z et $v_{||}$, frappe ce mur et rebondit. La composante $v_{||}$ ne joue aucun rôle puisqu'elle est une vitesse parallèle au mur, donc n'appliquant aucune pression sur ce mur. Seul la composante v_z contribue à la pression sur le mur. Cette composante, dans une collision élastique, passe de v_z à $-v_z$ donc un changement de moment $\Delta p_z = m\left(v_z - (-v_z)\right) = 2mv_z$ (voir figure 13.1).

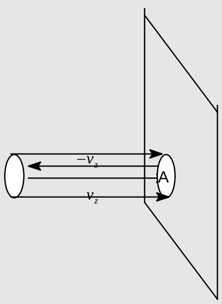


Figure 13.1 ▲

$$----> z$$

C'est là la source de pression sur le mur, ce changement de moment dû à une force donc une pression. La question est : combien de particules de vitesse $\mathbf{v}$ frappent une surface A (section du cylindre) et transfèrent une quantité de moment $2mv_z$ pendant un temps *dt* . Ces particules sont contenues dans un cylindre dont la longueur horizontale (z) est $v_z dt$ où v_z est la composante z de $\mathbf{v}$. Toutes les particules dans le parallélépipède (cylindre en 3-D) pendant le temps dt qui ont la vitesse $\mathbf{v}$ frapperaient la surface dans le laps de temps dt . Le nombre de particules avec vitesse $\mathbf{v}$ dans ce parallélépipède est

$$dN = N\frac{dV}{V}f(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v}$$

où V est le volume total et *dV* le volume du parallélépipède (cylindre en 3D), donc $\frac{dV}{V}$ est la fraction du volume total occupée par le parallélépipède/cylindre. Dans ce cas $dV = A\,v_z\,dt$ et chaque particule transfère la quantité de moment $2mv_z$ de telle sorte que l'impulsion est

$$dF_A dt = 2mv_z\,dN = 2Nmv_z^2\,f(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v}\,A\frac{dt}{V}$$

On peut maintenant diviser le *dt* de chaque côté puisque, en équilibre, la même chose se produit en tout temps. La pression est cette force divisée par la surface de contact, A

$$p = \frac{1}{A}\int_{\rightarrow} dF_A = \frac{N}{V}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_z f(\mathbf{v})2mv_z^2$$

l'intégrale sur v_z partant de 0 parce que seules les particules incidentes sur le mur, donc avec vitesse telle que $v_z > 0$, vont frapper le mur, donc générer une pression sur ce mur.

D'un autre côté, physiquement, la distribution $f(\mathbf{v})$ ne *peut pas* dépendre de la direction, mais seulement de $|\mathbf{v}|$, l'espace étant isotrope (pas de direction privilégiée). Dans ce cas nous devons avoir $f(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v}^2) = f\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)$, ce qui décrit des directions isotropes. Nous y reviendrons plus bas, mais on doit aussi tenir compte du fait que les trois directions sont indépendantes et la condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = 1$$

doit mener à

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) &= 1\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \\ &= 1\cdot 1\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = 1.\end{aligned}$$

De plus, l'espace n'a pas de sens privilégié et nous devons avoir la même chode *des deux côtés*, de telle sorte que nous devons avoir

$$\int_0^{\infty} ...\,dv_z = \frac{1}{2}\int_{\infty}^{\infty} ...\,dv_z$$

donc, notre expression pour la pression donne, après intégration sur x et y,

$$pV = Nm \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) v_z^2 dv_z$$

où notre condition de normalisation sur f nous a conduit à imposer que les intégrales sur v_x et v_y donnent UN, tout en ne laissant que la dépendance en v_z dans f.

L'intégrale n'est donc rien de plus que la valeur (moyenne)^2 de la vitesse dans la direction z perpendiculaire à la surface. Mais cette moyenne doit être la même dans toutes les (3) directions, donc

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) v_z^2 dv_z = \left\langle v_z^2 \right\rangle \equiv \left\langle v_x^2 \right\rangle \equiv \left\langle v_y^2 \right\rangle$$

or, puisque $\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ nous concluons que

$$\left\langle v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle$$

et donc

$$pV = \frac{Nm}{3} \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{2}{3} \frac{Nm}{2} \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{2}{3} N \left\langle \varepsilon_{\text{cin}} \right\rangle$$

Si on compare avec la loi des gaz parfaits.

$$pV = nRT = NkT$$

cela implique que

$$\left\langle \varepsilon_{\text{cin}} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

par particule, ce qui est conforme à ce que nous savons empiriquement et nous a déjà permis de dire que la capacité calorifique est $\frac{k}{2}$ par degré de liberté (3 ici) pour chaque particule.

13.2 Loi de distribution de Maxwell

Nous allons maintenant déterminer la forme de $f(\mathbf{v})$. Nous allons surtout utiliser un pont qui relie l'énergie dans les descriptions microscopique et macroscopique. Nous savons que $f(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v}^2)$ par isotropie de la distribution des vitesses dans l'espace. Mais les trois directions sont indépendantes, donc la fonction f *doit* être du type

$$f(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v}^2) \equiv f\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) = f\left(v_x^2\right) f\left(v_y^2\right) f\left(v_z^2\right)$$

Cette contrainte est très importante parce que la *seule* fonction mathématique qui satisfasse cette condition est

$$f(\mathbf{v}^2) = Ce^{\pm a\mathbf{v}^2} = Ce^{\pm a\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)} = Ce^{\pm av_x^2} e^{\pm av_y^2} e^{\pm av_z^2}$$

On doit pouvoir normaliser par direction, puisqu'elle sont équivalentes, donc

$$1 = C_i \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(v_i^2\right) dv_i = C_i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\pm av_i^2} dv_i$$

Il est évident que seul le signe $-$ permet la normalisation (conservation du nombre de particules). Dans ce cas, l'intégrale est *simple* et donne

$$1 = C_i \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \Rightarrow \quad C_i = \sqrt{\frac{a}{\pi}}$$

donc $f\left(v_i^2\right) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-av_i^2}$ *pour chacune des trois directions cartésiennes*, donc, au total en 3-D, nous aurons

$$f(\mathbf{v}^2) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} e^{-a\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}$$

Il nous reste à identifier la constante a, ce qui est possible ici. Nous savons, par hypothèse, que l'énergie est purement cinétique. Par le principe ergodique, nous cherchons à identifier les moyennes sur l'ensemble avec les quantités thermodynamique, ce que nous pouvons faire ici par particule. Sachant que

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{cin}} = \frac{m}{2} \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{m}{2} \left[\left\langle v_x^2 \right\rangle + \left\langle v_y^2 \right\rangle + \left\langle v_z^2 \right\rangle \right] = \frac{3}{2} kT$$

nous aurons, par isotropie, i.e pour chacune des trois directions

$$kT = m\left\langle v_x^2 \right\rangle = m\left\langle v_y^2 \right\rangle = m\left\langle v_z^2 \right\rangle$$

que nous calculons pour une composante (c'est suffisant). Multipliant toute l'équation par 2

$$kT = m\left\langle v_z^2 \right\rangle = m\int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$$

Utilisant deux fois la contrainte de normalisation développée ci-dessus

$$kT = m\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} f\left(v_x^2\right) dv_x}_{1} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} f\left(v_y^2\right) dv_y}_{1} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f\left(v_z^2\right) dv_z}_{\left\langle v_z^2 \right\rangle}$$

$$\therefore \quad kT = m\sqrt{\frac{a}{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v_z^2 e^{av_z^2} = \frac{1}{2}\frac{m}{a} \quad \Rightarrow \quad a = \frac{m}{2kT}$$

et ainsi

$$f\left(v_i^2\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, e^{-mv_i^2/2kT}$$

et donc, en 3-D, nous aurons

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m\mathbf{v}^2/2kT}$$

C' est la très célèbre distribution de Maxwell. Nous l'avons obtenue ici de façon facile , mais cela n'enlève rien à son importance. On y note l'importance du facteur

$$e^{-mv_i^2/2kT} = e^{-E/kT}$$

où E est l'énergie (ici purement cinétique).

13.3 Distribution en module de la vitesse

Retournant à nos premiers objectifs, nous écrivons que la probabilité de trouver uneparticule entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ comme

$$d^3P(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m\mathbf{v}^2/2kT}\, d^3\mathbf{v}$$

où

$$d^3\mathbf{v} = dv_x\, dv_y\, dv_z = v^2 dv \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

Ici $v \equiv |\mathbf{v}| = \sqrt{\mathbf{v}^2}$ est le *module* de la vitesse alors que θ et φ sont les angles (sphériques) donnant la direction de cette vitesse. Évidemment le domaine des valeurs de v va de 0 à l'∞ . On voit que la distribution (la fonction f) ne dépend que de v et pas des angles. C'est là une conséquence de l'isotropie de l'espace. Nous pouvons donc écrire

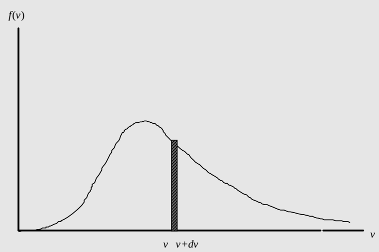


Figure 13.2 ▲

$$d^3P(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

Nous pouvons ne pas être intéressés par la distribution en direction, mais seulement en module. Nous intégrons alors sur les angles, ce qui est trivial parce que la seule dépendance angulaire vient de la mesure

$$d^3\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

auquel cas nous savons déjà que l'intégrale sur les angles génère simplement un facteur $4p$ puisque

$$\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi$$

Ainsi nous calculons

$$dP\left(v\right) = \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \bullet f(\mathbf{v})v^2 dv \equiv 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

où le facteur de dv est la densité de probabilité de trouver la particule avec une vitesse dont la

grandeur est comprise entre v et $v + dv$. Cette densité de probabilité en module de la vitesse est

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2$$

Il est instructif de tracer cette densité de probabilité qui a la forme ci-dessous (voir figure 13.2)

La *probabilité* de trouver la particule avec une vitesse (module) de grandeur comprise entre v et $v + dv$ est la surface sous la courbe de densité (zone hachurée). On voit que la densité de probabilité s'étend jusqu'à l'infini et on trouve une probabilité non nulle (tendant vers zéro) que la particule ait une vitesse extrêmement élevée. En fait, si nous avons un système de particules identiques à la même température T, alors nous en retrouverons un certain nombre avec ces vitesses très élevées. Au coeur des étoiles ce sont ces rares particules très rapides qui sont capables de vaincre la répulsion coulombienne entre les noyaux et de faire qu'ils s'approchent l'un de l'autre pour initier le mécanisme de fusion nucléaire (portée de l'ordre de 10^{-15} m) qui est la source d'énergie des étoiles. Pour N particules, le nombre avec vitesse de grandeur entre v et $v + dv$ est

$$dN(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

13.4 Distribution en moment

Rappelons la distribution pour le *vecteur* vitesse

$$d^3P(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m\mathbf{v}^2/2kT} d^3\mathbf{v}$$

Au lieu d'une distribution en vitesse, on est parfois intéressé par une distribution en moment. On note facilement que

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{v}^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{m^2}$$

La transformation est alors très simple et nous parlerons d'une probabilité de trouver la particule avec un moment compris entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$

$$d^3P(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2m\pi\, kT}\right)^{3/2} e^{-\mathbf{p}^2/2mkT} d^3\mathbf{p}$$

13.5 Distribution en énergie

Spectre continu

On peut être intéressé à la distribution en énergie des particules. Ici nous ne parlons que de l'énergie cinétique. Cette énergie est ici continue (on dit un spectre continu) et chaque particule a

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} \quad \Rightarrow \quad mv^2 = 2\varepsilon \quad \Rightarrow \quad e^{-mv^2/2kT} = e^{-\varepsilon/kT}$$

et

$$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad \Rightarrow \quad dv = \sqrt{\frac{2}{m\varepsilon}} d\varepsilon$$

et la densité de distribution devient par simple substitution des expressions dans la distribution en module de la vitesse

$$dP(\varepsilon) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

On aurait aussi pu écrire directement,

$$dP(\varepsilon) = f(\varepsilon)d\varepsilon$$

identifiant alors la densité de distribution en énergie

$$f(\varepsilon) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/2}$$

On voit qu'en 3-D, la densité de distribution en énergie est proportionnelle à

$$\varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT}$$

Le facteur $\varepsilon^{1/2}$ est propre à la géométrie 3-D. Ce facteur est $\varepsilon^0 = 1$ en 2-D et $\varepsilon^{-1/2}$ en 1-D, ce qui se vérifie facilement (exercice). Ces facteurs, comme le v^2 de la distribution en module de la vitesse, sont parfois appelés facteurs de l'espace de phase. Leur impact est important et leur présence indique que l'on doit être prudent en manipulant ces distributions.

Spectre discret

Il y a beaucoup de problèmes intéressants, en particulier en physique microscopique (quantique) où l'énergie ne varie pas de façon continue, mais de façon discrète, c'est-à-dire l'énergie ne peut prendre que certaines valeurs que nous noterons $\varepsilon_n,\ n = 1,\ 2,\ 3,\ 4, \ldots$. La variable aléatoire de la distribution cesse alors d'être continue pour devenir discrète et nous pourrons parler directement de probabilité, c'est-à-dire on peut dire la probabilité de trouver la particule dans *un* état ε_n.

De ce que nous avons vu au dessus, il est aisé de se convaincre que cette probabilité est

$$P(\varepsilon_n) \sim e^{-\varepsilon_n/kT}$$

où P est ici une probabilité et non une densité de probabilité. Il demeure essentiel de garder le nombre de particules ou, alternativement la probabilité que la particule se trouve dans *un* état. Nous devons donc imposer que

$$\sum_{\text{tous états}} P(\varepsilon_n) = 1$$

On se convainc aisément que nous devons écrire, avec le signe d'égalité

$$P(\varepsilon_n) = \frac{e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum\limits_{tous\ état} e^{-\varepsilon_n/kT}}$$

qui est clairement normalisé.

Le rapport de probabilité est ici fort simple

$$\frac{P(\varepsilon_i)}{P(\varepsilon_j)} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}$$

et ce, pour chaque particule de l'ensemble.

Si nous avons $N \to \infty$ particules, alors, à l'équilibre, le nombre de articules dans l'état i sera (en moyenne) donné par

$$n_i = NP(\varepsilon_i) = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum\limits_{\text{tous états}} e^{-\varepsilon_n/kT}}$$

et le rapport des nombres de particules occupant différents états est simplement

$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}$$

La quantité au dénominateur est *très importante* en physique statistique où elle constitue un outil de prédilection. On l'appelle la *fonction de partition* et on la note Z où

$$Z = \sum_{\text{tous états}} e^{-\varepsilon_n/kT}$$

Les propriétés de cette fonction continuent d'être étudiées aujourd'hui. Elle aurait pu être introduite dans le cas continu, mais c'est plus simple de le faire dans le cas discret, ce que

nous avons fait ici.

Annexe : quelques intégrales utiles

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = 2\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \tag{13.1}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = 2\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1\cdot 3\cdots(2n-1)}{2^n a^n}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \tag{13.2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = 0 \tag{13.3}$$

$$\int_0^{+\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \tag{13.4}$$

13.6 Calcul de valeurs moyennes

La connaissance de $f(\mathbf{v})$ nous permet de calculer des valeurs moyennes du niveau moléculaire. Nous noterons $\bar{A}$ ou $\langle A\rangle$ la valeur moyenne d'une quantité physique A. Ces quantités moyennes seront interprétées, lorsque le nombre de particules $N \to \infty$ comme les quantités macroscopiques de la thermodynamique. Rappelons que nous étudions un système gazeux thermodynamique dont la *grandeur* peut être définie par son volume par exemple. Nous verrons ici comment calculer certaines des quantités thermodynamique (macroscopiques), nous donnant un outil pour *obtenir* ces quantités thermodynamique à partir des propriétés microscopiques décrites par une distribution microscopique des vitesses moléculaires. La situation est ici simplifiée du fait que les molécules n'ont que de l'énergie cinétique, mais le principe demeure lorsqu'il y a interaction entre ces particules (mais c'est techniquement plus compliqué).

Moyenne de v_z

Il devrait être intuitivement évident que la vitesse moyenne de v_z dans une masse de gaz confinée à une certaine région de l'espace est nulle. En effet, l'espace étant borné, les particules effectuent un va-et-vient gauche-droite-gauche.... On le vérifie facilement par calcul

$$\begin{aligned}\langle v_z\rangle &= \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-mv_x^2/2kT}}_{1}\cdot\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_y e^{-mv_y^2/2kT}}_{1}\\ &\cdot\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} v_z\, dv_z e^{-mv_z^2/2kT}\\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} v_z\, dv_z e^{-mv_z^2/2kT} \equiv 0\end{aligned}$$

par (13.3) avec $n = 0$ ce qui vérifie notre intuition.

D'un autre côté nous pouvons être intéressés (nous le serons) par le calcul de

$$\begin{aligned}\langle v_{+x}\rangle &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty} f(v_x)\, v_x dv_x\\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\frac{0!}{2\,(m/2kT)} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\frac{kT}{m} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

pour la moyenne de la vitesse dans la seule direction $+x$.

Moyenne de la moyenne du module de la vitesse : $v = \langle |\mathbf{v}| \rangle = \left\langle \sqrt{\mathbf{v}^2} \right\rangle$

La grandeur de la vitesse est une quantité aussi très intéressante et nous en calculons ici la moyenne. Rappelons que la distribution pour le module de la vitesse en 3-D est

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

avec v allant de 0 jusqu'à ∞. Ainsi

$$v_m = \langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v v^2 dv e^{-mv^2/2kT} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

par (13.4).

Une autre quantité d'intérêt est le carré de la grandeur de la vitesse où on calculera donc $\langle v^2 \rangle$ qui sera généralement (et certainement ici) différent de$\langle v \rangle^2$. Calculons donc la moyenne du carré de la grandeur de la vitesse

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 v^2 dv e^{-mv^2/2kT} = \frac{3kT}{m}$$

On appelle parfois "rms" (root mean square) ou moyenne quadratique la racine de cette expression. Ainsi $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$ que certains auteurs notent v_q .

Souvenons-nous que l'énergie est $\frac{1}{2}mv^2$ et ainsi sa valeur moyenne sera

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\frac{3kT}{m} = \frac{3kT}{2}$$

Ce résultat *connu* est ici démontré. Il est très clair que nous avons $\frac{kT}{2}$ d'énergie par degré de liberté alors qu'ici nous avons 3 degrés de liberté de déplacement (cinétique) et pas d'énergie potentielle.

Vitesse la plus probable : v_p

On appellera ainsi la vitesse correspondant au maximum de la distribution. Ce n'est pas la vitesse maximale de la distribution, puisque nous savons que la distribution s'étend jusqu'à la vitesse infinie.

C'est la vitesse la plus probable dans $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$. La dépendance fonctionnelle est en $v^2 e^{-mv^2/2kT}$ et c'est l'extremum de cette fonction qui nous donne v_m , donc

$$\left.\frac{d}{dv} v^2 e^{-mv^2/2kT}\right|_{v_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$$

On retrouve sur la figure ci-dessous les trois vitesses calculées ci-dessus (voir figure 13.3)

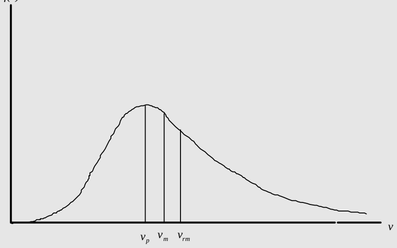


Figure 13.3 ▲

Effet de la température

Si la température augmente, toute la courbe se déplace vers la droite et les trois vitesses augmentent comme $T^{\frac{1}{2}}$.

Si la température devient très petite, $T \to 0$, alors toute la distribution se contracte vers l'origine et les faibles vitesses. En fait la distribution de Maxwell est une distribution *classique*, or aux très basses températures, elle cesse d'être valide parce que la *nature* des particules devient importante et il nous faut alors spécifier si les particules sont des bosons ou des

fermions, chacun de ces deux types de particules ayant un comportement différent (et différent de Maxwell) aux basses températures. C'est le domaine exclusif (mais pas le seul) des distributions dites quantiques, de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac.

13.7 Quelques grandeurs physiques

Nous avons obtenu des expressions formelles pour caractériser la vitesses de molécules à température T. Il est clair que dans un ensemble de N (grand) particules, elles n'ont pas toutes la même vitesse mais ces vitesses se répartissent, se distribuent selon la loi de Maxwell. Il est instructif d'avoir à l'esprit les ordres de grandeur de ces quantités. Évaluons-les à $T = 300K$. Prenons que la masse d'une molécule d'air (moyenne entre azote et oxygène) est de l'ordre de 5×10^{26} kg et nous savons que la constante de Boltzmann est $k = 1.381\text{x}10^{-23} \quad J/K$. Alors

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}1.381 \times 10^{-23} \times 300 \times \frac{1}{5 \times 10^{-26}}} \cong 814ms^{-1} \approx 2930 \text{ kmh}^{-1}$$

Les autres vitesses sont du même ordre de grandeur.

13.8 Distribution et flux de particules

Le flux

Imaginons N molécules de gaz dans une enceinte de volume V. À l'équilibre, les particules sont $\sim$ également distribuées de telle sorte que la densité $\rho = \frac{N}{V} \approx$ constante partout. La probabilité qu'une particule ait sa composante de vitesse selon x entre v_x et $v_x + dv_x$ est $P(v_x)\,dv_x$, donc le nombre de particules dont la vitesse tombe dans cet intervalle est simplement

$$dN(v_x) = Nf(v_x)\,dv_x$$

et divisant par V donne

$$\frac{dN(v_x)}{V} = \frac{N}{V}f(v_x)\,dv_x = \rho f(v_x)\,dv_x$$

Une question intéressante touche le calcul du flux, c'est-à-dire le nombre de particules qui traversent une surface donnée par unité de temps (nombre net dans une direction). On le notera ici ϕ . Considérons ici une surface unitaire dans le plan yOz, ainsi seule le mouvement en x sera responsable d'un flux à travers cette surface (voir figure 13.4)

Nous n'avons pas à tenir compte des particules entrant ou sortant d'un volume unitaire selon y ou z parce qu'à l'équilibre, il en entre autant qu'il en sort et que ce mouvement ne joue aucun rôle sur le flux dans la direction considérée. La définition est

$$d\phi_x(v_x) = \frac{\text{nombre de particules avec vitesse entre } v_x \text{ et } v_x + dv_x}{\text{unité de volume}} \cdot \frac{\text{unités de volume croisant la surface unitaire}}{\text{unité de temps}}$$

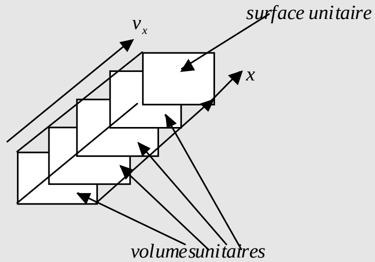


Figure 13.4 ▲

Les unités de volume qui croisent la surface par unité de temps se mesurent par

$$\frac{\text{volume}}{\text{surface} \times \text{temps}} = \frac{\text{longueur}}{\text{temps}} = \text{vitesse} = v_x$$

Ainsi nous pouvons écrire

$$d\phi_x(v_x) = \rho\, f(v_x)\; dv_x \cdot v_x$$

et on vérifie aisément que ce flux se mesure en

$$\frac{\text{nombre de particules}}{\text{surface} \times \text{temps}} = \frac{1}{L^2 \cdot t}$$

Dans ce cas, le flux vers la droite est (en l'absence ou n'étant pas intéressés par un retour de la droite)

$$\phi_x = \int_{v_x=0}^{v_x=\infty} d\phi_x(v_x) = \rho \int_{v_x=0}^{v_x=\infty} f(v_x)\, v_x dv_x = \rho \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \equiv \frac{\rho v_m}{4}.$$

On peut utiliser cette formule pour calculer le flux de gaz sortant d'une enceinte contenant un gaz à température T vers un environnement qui est le vide. Il n'y a alors aucun retour. Par exemple pour un gaz comme l'air où la densité atmosphérique est $\approx 2.7 \times 10^{25}$ moléc/m^3, nous aurons

$$\phi_x = 2.7 \times 10^{25}\text{moléc/m}^3 \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-m\, v_x^2/2kT} v_v dv_x$$

Par l'intégrale (13.4) avec $n = 0$, nous obtenons

$$\begin{aligned}\phi_x &= 2.7 \times 10^{25}\text{moléc/m}^3 \frac{1}{2}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2kT}{m}\right) \\ &= 2.7 \times 10^{25} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

Avec les valeurs déjà données pour l'air et à T = 300K, nous obtenons

$$\phi_x \cong 93 \times 10^{20}\text{moléc/m}^2 \cdot \text{s}$$

Ce sera le flux vers la droite du gaz dans une pièce par exemple. Dans ce cas, il y a évidemment un flux équivalent vers la gauche.

Cependant, on peut penser à certaines situations où il n'y aura pas de flux de retour ou bien où il ne sera pas égal, résultant en un flux net dans une direction. Par exemple, un trou dans la paroi d'un vaisseau spatial génère un flux net de gaz de l'intérieur du vaisseau vers le vide extérieur. On peut utiliser ce résultat dans des expériences visant à vérifier la véracité de la distribution de Maxwell. Pensons à un montage où une enceinte contient un gaz gardé à température T dans la paroi de laquelle a été percé un trou donnant sur une autre enceinte dans laquelle on maintient un vide. À la sortie du trou, on peut placer un détecteur de particules derrière un sélecteur de vitesse (entre v_x et $v_x + \Delta v_x$) .

Ce type d'expérience a été utilisé pour démontrer la validité de la distribution de Maxwell pour les gaz de relativement basse densité. Dans ce cas, le flux sera calculé par

$$\phi_x = \rho \int_{v_x}^{v_x+\Delta v_x} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-m\, v_x^2/2kT} v_v\, dv_x$$

Après quelques manipulations nous obtenons, pour Δv_x petit

$$\phi_x \cong \rho \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-mv_x^2/2kT} \left[1 - e^{-2mv_x \Delta v_x/2kT}\right]$$

Évolution temporelle

Supposons que le trou de surface s est *petit* c'est-à-dire que le flux de particules qui sortent prend beaucoup de temps avant de générer une baisse appréciable de la pression à l'intérieur. Dans ce cas, on peut écrire une expression différentielle pour décrire le changement dans le temps du nombre de particules dans l'enceinte

$$\frac{dN}{dt} = -s\phi_x = -s\frac{N}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Si vraiment le trou est petit, alors cette expression s'intègre facilement puisque

$$\frac{dN}{N} = -\frac{s}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} dt \quad \Rightarrow \quad \log\frac{N(t)}{N(0)} = -\frac{s}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} t$$

$$\Rightarrow \quad N(t) = N(0)\, e^{-\frac{s}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} t}$$

une décroissance exponentielle. Clairement cette expression, selon nos hypothèses, ne restera valide que si $N(t)$ reste près de $N(0)$, donc si t reste petit devant le temps caractéristique

$$t << t_c = \frac{V}{s}\left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Il faut noter que nous avons aussi négligé tout retour de particules vers l'enceinte.

Chapitre 14

Utilisations de la Distribution et du Facteur de Boltzmann

Dans la distribution de Maxwell-Boltzman pour le gaz parfait, nous avons vu apparaître le facteur

$$e^{-mv^2/2kT} = e^{-\beta mv^2/2}, \qquad \beta = 1/kT$$

dans la distribution en vitesse des molécules maintenues à température T. Nous l'appelons le facteur de Boltzmann, qui en a souligné l'importance dès l872.

Ce facteur est apparu dans notre théorie cinétique du gaz parfait où les "atomes" n'ont que de l'énergie cinétique c'est-à-dire pour chaque atome

$$\varepsilon = \varepsilon_K = mv^2/2 \qquad \text{énergie cinétique}$$

On pourrait donc écrire ce facteur de façon plus "générale"

$$e^{-\beta\varepsilon_K}$$

En fait, cette dernière forme est beaucoup plus générale et sa validité s'étend même aux cas où l'énergie n'est pas seulement cinétique, mais peut contenir une partie potentielle, d'où l'intérêt d'écrire le facteur comme $e^{-\beta\varepsilon}$.

14.1 Distribution des particules dans un champ extérieur

Distribution isothermique des molécules d'un gaz en altitude.

Voici un exemple où une énergie non cinétique apparaît.

L'atmosphère (ses molécules) est soumise à la gravité et nous supposerons ici que la température ne varie pas avec l'altitude (ce qui est $\sim$ vrai entre 10 et 20 km avec $T \cong -56C$) . Ici, les variations d'altitude sont assez importantes pour que nous ayons à en tenir compte dans la variation du champ gravitationnel, ce que nous avons toujours négligé jusqu'ici. Nous allons donc étudier la variation du nombre de molécules d'air par unité de volume n_V, avec l'altitude en supposant $T =$ cte. Nous étudions une couche d'atmosphère entre les altitudes z et $z + dz$, nous limitant à l'air compris entre deux surfaces d'aire s à ces altitudes (voir figure 14.1).

La situation est stationnaire, donc on peut dire qu'il y a équilibre des forces agissant sur une couche de gaz entre les altitudes z et $z + dz$. Le volume de ce gaz est sdz, la masse de chaque particule est m et l'accélération gravitationnelle est prise comme $\sim$ constante et notée g, donc le poids (force) de cette tranche de gaz est $-mn_V sdzg$ où n_V est la densité volumique de l'air, $n_V = N/V$.

Le signe $-$ signifie vers le bas (l'axe Oz vise vers le haut).

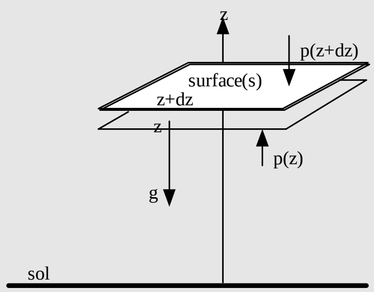


Figure 14.1 ▲

Ce poids est compensé par la différence de pression entre z et $z + dz$ agissant sur cette couche d'air, celle à $z + dz$ s'ajoutant au poids, celle à z s'y opposant. La pression p agissant sur une surface s génère une force $p \cdot s$. L'équilibre des force donne (il reste toujours une couche de densité n_V constante entre z et $z + dz$)

$$-mn_V sdzg - p(z + dz)s + p(z)s = 0$$

Avec $p(z + dz) \cong p(z) + \frac{dp(z)}{dz}dz$ nous obtenons

$$-mn_V sdzg - s\frac{dp(z)}{dz}dz = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dp(z)}{dz} = -mn_V g = -\rho g$$

Pour intégrer, il nous manque une autre relation entre $p(z)$ et $n_V\,(z)$. La loi des gaz (parfaits ici) nous la fournit

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{NkT}{V} = n_V kT \quad \Rightarrow \quad n_V = \frac{p}{kT}$$

Remplaçant on obtient

$$\frac{dp(z)}{dz} = -mg\frac{p\,(z)}{kT} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp(z)}{p(z)} = \frac{-mg}{kT}dz$$

maintenant facilement intégrable puisque T est constant

$$p(z) = p(0)e^{-mgz/kT}$$

On voit apparaître un facteur de Boltzmann où on ne retrouve que de l'énergie potentielle.

$$p(z) = p(0)e^{-E_p/kT}$$

On peut écrire cette expression

$$p(z) = p(0)e^{-z/z_0}$$

où nous avons défini un facteur d'échelle

$$z_0 = \frac{kT}{mg}$$

Pour de l'azote par exemple, à $T \approx -56C$

$$z_0 = \frac{kT}{mg} \approx 6.5km$$

Puisque $p \sim n$, il est clair qu'on obtient aussi

$$n_V(z) = n_V(0)\,e^{-z/z_0}$$

La centrifuge

Imaginons que le gaz soit dans un conteneur (cylindrique) tournant à vitesse angulaire ω . Vu par un observateur inertiel, le mouvement du gaz peut être décrit par l'ajout d'un potentiel (centrifuge) additionnel dû à la rotation des molécules de gaz entraînées par la rotation de la centrifuge

$$-\frac{m\omega^2 r^2}{2}$$

où $r^2 = x^2 + y^2$ = rayon cylindrique (voir figure 14.2).

Nous aurons, tenant compte de la gravité et de l'effet centrifuge ajouté au résultat à la section précendente

$$n_V(r,z) = \text{cte} \cdot e^{-\beta E_p} = n_V(0,0)e^{-\beta\left(mgz - \frac{m\omega^2 r^2}{2}\right)}$$

mais ces appareils ne sont jamais assez hauts pour que les effets gravitationnels y soient détectables

$$\therefore \quad n_V(r) = n_V(0)e^{-\beta m\omega^2 r^2/2}$$

où il est clair que la concentration, à une valeur de r donnée, augmente avec m. C'est l'effet centrifuge qu'on utilise pour séparer les composantes de faible et de haute densité dans un

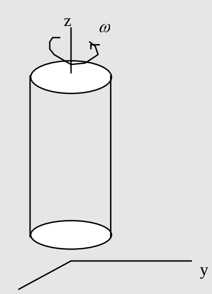


Figure 14.2 ▲

mélange, les composantes de masse élevée se retrouvant concentrées en périphérie où on peut les collecter. Dans ce cas, ce qui reste dans la centrifuge est plus “riche” en composantes “légères”.

14.2 Loi de distribution de Boltzmann

Nous posons ici une hypothèse qui sera vérifiée en physique statistique. Nous supposons que le système physique étudié est en équilibre à une température T imposée par un thermostat (extérieur). Le système est dans un état d'énergie E_s.

La loi s'énonce ainsi

1. Si les énergies sont discrètes, alors la probabilité de trouver le système dans l'état E_s est
$$P_s = C \cdot e^{-\beta E_s}$$
2. Si l'énergie est continue, alors la densité de probabilité (autour de E_s) pour le système est
$$\wp(E_s) \sim e^{-\beta E_s}$$

Parce que c'est plus simple avec une variable aléatoire discrète, prenons d'abord le cas i). On normalise les probabilités par

$$\sum_s^{\text{tous}} P_s = \sum_s^{\text{tous}} C \cdot e^{-\beta E_s} = C \sum_s^{\text{tous}} e^{-\beta E_s} = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{\sum_s^{\text{tous}} e^{-\beta E_s}}$$

On écrit souvent

$$Z = \sum_s^{\text{tous}} e^{-\beta E_s} \quad \Rightarrow \quad P_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$$

et la fonction Z s'appelle la fonction de partition. C'est l'une des plus importantes quantités en physique. Non pas qu'elle ait directement une signification époustouflante, elle n'est qu'une simple normalisation. Cependant, elle est l'outil de base de la physique statistique et lorsque connue, permet de calculer à peu de frais toutes les propriétés thermodynamiques d'un système. Nous verrons quelques exemples ci-dessous.

Remarque 14.1

Il est important de noter que nous sommons sur les états s , et qu'il est possible que plusieurs de ces états aient même énergie. Tous les termes entrent dans la somme Z.

Ainsi, si on veut sommer sur les *énergies* E_s qui sont *différentes* alors on devra écrire

$$Z = \sum_{E_s}^{\substack{\text{toutes valeurs} \\ \text{différentes}}} g_s e^{-\beta E_s}$$

où chaque E_s n'entre qu'une fois dans la somme et g_s compte le nombre de fois que cette même valeur, E_s apparaît dans la liste, c'est-à-dire le nombre d'états physiques ayant cette même énergie. On l'appelle la dégénérescence.

Rapport de probabilité

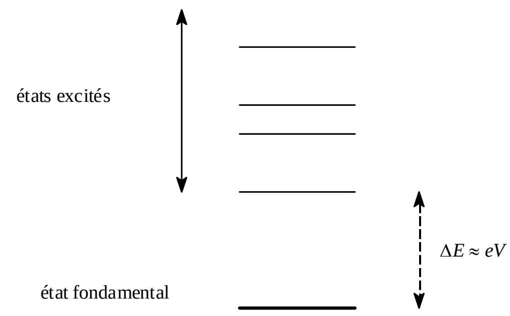
Clairement, on obtient immédiatement (ici pour le cas discret) que le rapport des probabilités de trouver le système dans des états 1 et 2 est

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-(E_2-E_1)/kT}$$

Ainsi, si $E_2 > E_1$, ce rapport est < 1 avec une décroissance exponentielle dans cette différence. On dit ainsi que les états d'énergie plus élevée sont moins peuplés, au sens où la probabilité d'y trouver le système est plus faible. Cette différence se fait surtout sentir lorsque $\Delta E = E_2 - E_1 >> kT$.

Pour les ordres de grandeur, on sait que $kT \cong 0.025eV$ à $300K$ et que, dans un atome typique, $\Delta E \sim eV$. Prenons donc un tel atome et voyons la séquence de ses états quantiques (voir figure 14.3).

Figure 14.3 ◀▶



Si l'état 1 est le fondamental et l'état 2 un des états excités, nous aurons donc $P_2 << P_1$, c'est-à-dire le fondamental est beaucoup plus peuplé que les états excités à température de la pièce où tous les atomes seront essentiellement dans leur fondamental.

Contre exemple apparent

Dans un laser on réussit, en excitant les électrons du fondamental vers un niveau excité métastable, à créer une inversion de population où l'état excité contient plus de particules que le fondamental, ce qui, selon la formule, donnerait

$$P_2 > P_1 \text{ pour } E_2 > E_1$$

ce qui, selon l'expression ci-dessus, correspondrait à une température négative, $T < 0$ Kelvin ! ! Dans les faits, il s'agit d'un système *hors d'équilibre*, donc n'obéissant pas à ces lois de distribution, ce qui fait *disparaître* ces températures négatives. C'est précisément en revenant à une situation d'équilibre qu'il y a émission de lumière laser.

Énergie moyenne

Soit un ensemble de systèmes microscopiques (molécules) identiques à même température (si chaque "système" est une molécule, l'ensemble peut être l'atmosphère d'une pièce !), On calculera l'énergie moyenne de l'ensemble par l'expression

$$\bar{E} = \sum_s^{\text{tous états}} E_s P_s = \frac{1}{Z} \sum_s^{E_s} e^{-\beta E_s}$$

où s compte les états que peut occuper l'ensemble, avec E_s l'énergie de l'état s et P_s la probabilité de trouver l'ensemble dans cet état.

En fait pour toute quantité physique exprimable comme fonction de l'énergie, $F(E)$, on calcule la valeur moyenne par

$$\overline{F(E)} = \sum_s^{\text{tous états}} F(E_s) P_s = \frac{1}{Z} \sum_s^{F(E_s)} e^{-\beta E_s}$$

Ces valeurs moyennes sur de grands ensembles seront interprétées comme les *valeurs thermodynamiques* de ces quantités physiques.

On vérifie facilement le *résultat important et très utile*

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\log(Z)$$

Un autre résultat, non démontré ici est que l'énergie libre est donnée par

$$F = -kT\log Z = F(T, V, N)$$

Elle est particulièrement utile pour obtenir, par exemple, la loi des gaz pour ce système (s'il est du type gazeux) puisqu'alors on peut calculer

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = p\,(T, N, V)$$

une loi des gaz à *prix d'ami*.

Exemples d'utilisation de la fonction de partition

Nous verrons deux exemples avec des énergies discrètes.

Système à 2 niveaux d'énergie

Voici un premier exemple du calcul d'une fonction de partition et de l'utilisation qu'on peut faire du résultat. Nous évaluerons la capacité thermique de ce système.

C'est le système le plus simple que nous puissions étudier dans le présent contexte. Supposons que les "particules" constituant l'ensemble peuvent occuper chacune 2 états dont les énergies sont $\varepsilon_1 = -\varepsilon, \quad \varepsilon_2 = +\varepsilon$, où ε a une valeur donnée. Il n'y a pas de limite au nombre de particules pouvant occuper un état . Selon la façon dont les particules se répartissent dans leurs deux états à une particule, nous créons des états pour l'ensemble. Par exemple, si nous avons trois particules identiques, alors les états possibles de l'ensemble seront (sans identification des particules) (voir figure 14.4)

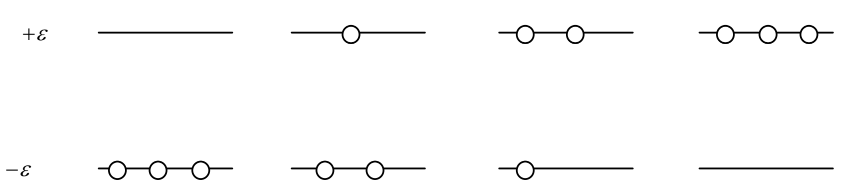


Figure 14.4 ◀▶

$$E_1 = -3\varepsilon \quad E_2 = -\varepsilon \quad E_3 = \varepsilon \quad E_4 = 3\varepsilon$$

Lorsque le nombre de particules augmente, le nombre d'états pour l'ensemble augmente très rapidement. Ici, puisque les états que peut occuper chaque particule sont spécifiés, il est possible de calculer la contribution de chaque particule aux quantités thermodynamiques. Par la suite, il suffit de multiplier cette contribution par N, le nombre de particules dans l'ensemble système.

Dans ce cas , pour *une* particule, on évalue facilement la fonction de partition

$$Z = e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} = 2\cosh\beta\varepsilon$$

ce qui correspond à la somme sur les deux seuls états possibles, et qui permet de calculer trivialement l'énergie moyenne pour chaque particule, notée ici $\bar{E}$

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\varepsilon\frac{e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} = -\varepsilon\,\tanh\beta\varepsilon$$

Nous traçons ci-dessous cette expression pour $\bar{E}$ en fonction de $\beta\varepsilon = \varepsilon/kT$ (voir figure 14.5).

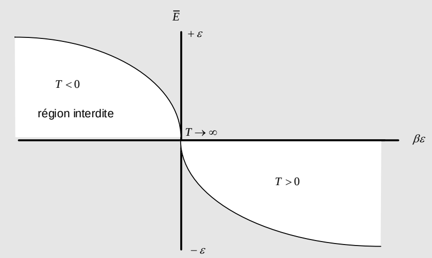


Figure 14.5 ▲

Si $T \to 0 \quad \Rightarrow \quad \beta\varepsilon \to \infty$ et on a $\bar{E} = -\varepsilon$, donc la particule est dans l'état inférieur

Si $T \to \infty \quad \Rightarrow \quad \beta\varepsilon \to 0$ et on a $\bar{E} = 0$, donc la "particule" est *réparties* $1/2 - 1/2$ entre les 2 niveaux ! Ça n'a pas de sens pour une seule particule, mais cette méthode n'est valide que si le nombre de particules est très grand, auquel cas ce résultat, *calculé* pour une particule pourra être interprété comme une répartition égale des particules entre les deux états à une particule.

La thermodynamique nous a enseigné comment calculer la (chaleur spécifique) capacité thermique de ce système. Ici, la contribution d'une particule se calcule facilement

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{k\varepsilon^2}{(kT)^2} \operatorname{sech}^2 \beta\varepsilon$$

et pour l'ensemble au complet, nous aurons donc

$$C_V = N \frac{k\varepsilon^2}{(kT)^2} \operatorname{sech}^2 \beta\varepsilon$$

résultat que nous traçons ci-dessous (voir figure 14.6).

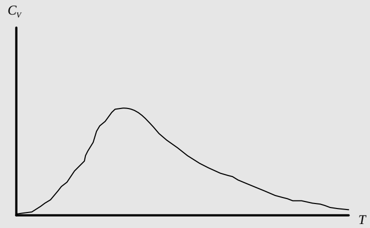


Figure 14.6 ▲

À $T \to 0$, kT est tellement faible que la probabilité d'exciter une molécule de $\varepsilon_1 = -\varepsilon$ à $\varepsilon_2 = +\varepsilon$ est essentiellement nulle, toutes les molécules sont dans l'état $\varepsilon_1 = -\varepsilon$ et il n'y a aucun moyen de stocker l'énergie, donc $C_V \to 0$! À très haute température les particules se répartissent $1/2 - 1/2$ entre les deux états et on ne peut pas "monter" plus de particules dans l'état excité, sans quoi on passe en régime où la température devient négative (en Kelvin ! ! !). Donc, encore ici, il n'y a plus moyen de stocker plus d'énergie thermique et la capacité thermique devient nulle.

On aura peut-être noté que Z ne dépend pas du volume. Il reste toujours possible de calculer l'énergie libre par

$$F = -kT \log Z$$

mais ici

$$F = F(T, N) \neq F(V)$$

et il ne nous sera pas possible de calculer une pression. Ce système n'a aucune propriété gazeuse, au sens habituel, donc on ne peut pas y définir une pression.

Système à plusieurs niveaux d'énergie équidistants

Supposons les niveaux à une particule ci-dessus ne soient plus limités en nombre à deux, mais sont en nombre$\to \infty$. Supposons de plus qu'ils soient tous équidistants en énergie (c'est le cas de l'oscillateur harmonique quantique). Nous noterons ces énergies à une particule E_n , $n = 1, 2, ...8$. La fonction de partition pour une particule se calcule par

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

et, utilisant le fait que ces états sont équidistants en énergie, avec ε_0 et ε des constantes

$$E_n = \varepsilon_0 + n\varepsilon$$

nous obtenons pour la fonction de partition

$$Z = e^{-\beta\varepsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\varepsilon} = e^{-\beta\varepsilon_0} \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}$$

On calcule facilement que

$$\log Z = -\beta\varepsilon_0 - \log \left|1 - e^{-\beta\varepsilon}\right|$$

ce qui permet d'évaluer l'énergie moyenne par particule (en supposant qu'i y a beaucoup de particule)

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

Nous avons là ce qu'il faut pour entreprendre une étude thermodynamique de ce système en identifiant l'énergie moyenne de la particule avec son énergie au sens thermodynamique du

terme. On constate qu'aux limites

$$\bar{E}\,(T \to 0,\ \therefore\ \beta \to \infty) \to \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}} = \varepsilon_0 + \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \to \varepsilon_0$$

$$\to\ C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 0$$

$$\bar{E}\,(T \to \infty,\ \therefore\ \beta \to 0) \to \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon}{1 + \beta\varepsilon + ... - 1} \approx \varepsilon_0 + kT$$

$$\to\ C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k$$

On voit qu'à la limite des basses températures, la capacité calorifique tend vers zéro, l'énergie thermique étant trop faible pour pousser les particules hors de leur état fondamental, niant toute possibilité de stocker de l'énergie reçue sous forme thermique.

Par contre, à la limite des hautes températures, la capacité thermique devient ici égale à k par molécule, donc égale à *Nk* = R par kmole. Or, ce modèle, souvent appelé modèle d'Einstein est utilisé pour décrire les solides et on sait depuis la loi empirique de Dulong et Petit que dans la limite *haute* température des solides la capacité calorifique est R par kmole. Ce modèle microscopique est donc capable de calculer la capacité thermique des solides dans la limite des hautes températures.

Nous avons ici montré comment une approche microscopique permettait d'*évaluer* des quantités comme la capacité thermique que la thermodynamique devait prendre dans des tables de données expérimentales. Évidemment, la validité du résultat dépend de la validité du modèle, ici de la structure des niveaux d'énergie du modèle pour représenter un système physique.

14.3 Approximation continue

Nous avons déjà vu que $kT \cong 0.025eV\ \ (T \approx 300K)$ alors que les états d'énergie d'excitation dans les atomes sont de l'ordre de l-l0*eV*, donc beaucoup plus grands que l'énergie thermique disponible. *Par contre*, les états d'énergie cinétique d'une molécule dans une enceinte de dimension $\sim$ cm , sont séparés par $\sim 10^{-24}$ eV, ce qui est *beaucoup* beaucoup plus petit que l'énergie thermique disponible et alors on peut considérer l'énergie de ces molécules comme étant $\sim$continue. De ce fait, la variable aléatoire, E, devient $\sim$ continue, c'est-à-dire classique. Le traitement complet de ce problème est de l'ordre de la physique statistique.

Cependant, nous connaissons déjà une partie (importante) de la réponse, pour tous les cas où l'énergie est purement cinétique ; c'est le gaz parfait. Encore une fois les états) purement cinétiques) de chaque particule sont connus et nous pouvons faire nos calculs par particule. Il suffira, à la fin, de multiplier les valeurs moyennes par particule par le nombre de particules, N, pour avoir les valeurs moyennes sur l'ensemble, c'est-à-dire les valeurs thermodynamiques. Notant alors E l'énergie d'une particule

$$E = \frac{mv^2}{2} = E(v)$$

La valeur moyenne de l'énergie (par particule) qui, dans le cas discret était

$$\bar{E} = \sum_{n}^{\text{tous}} E_n P_n$$

devient, dans le continu (lorsque E est continu)

$$\bar{E} = \int_{tous} E(v) \wp\,(v)\, dv$$

Pour les systèmes, tel le gaz parfait, où il n'y a que de l'énergie cinétique, nous obtenons, utilisant la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann

$$\bar{E} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/2kT}\frac{mv^2}{2}dv = \frac{3}{2}kT$$

par (13.4) et, pour N particules,

$$\bar{E}_N \equiv N\bar{E} = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}RT$$

$$\Rightarrow \quad C_V = \frac{\partial\,\bar{E}_N}{\partial\,T} = \frac{3}{2}R$$

calculant ainsi théoriquement un résultat déjà connu empiriquement pour la capacité thermique du gaz parfait dont les particules ne sont dotées que d'énergie cinétique. Ici, nous pouvons même faire le raisonnement à l'envers et dire qu'ayant calculé la capacité thermique d'un gaz dont les particules n'ont que de l'énergie cinétique et ayant trouvé que cette capacité thermique est identique à celle connue empiriquement pour le gaz parfait, alors nous concluons que le gaz parfait n'est rien d'autre qu'un gaz dont les particules n'ont que de l'énergie cinétique (pas d'interaction). Nous venons de fermer la boucle. Ici, ce résultat est obtenu de façon rigoureuse et comme le résultat d'un calcul microscopique. Encore une fois, un exemple des possibilités théoriques de *découvrir* les quantités qui caractérisent les systèmes physiques. Évidemment, les exemples donnés ici sont très simples, mais ils n'en sont pas moins instructifs sur la méthode et la procédure.

14.4 Exemples d'utilisation de la distribution de Maxwell

La loi des gaz parfaits

Nous étudions une situation où des particules constituant un gaz sont contenues dans une enceinte dont elles frappent les murs dans un mouvement de va-et-vient. Nous allons concentrer notre attention sur ce qui se passe sur un mur, les particules y étant incidentes selon un flux caractéristique de l'état du gaz. Nous posons que ce gaz n'a que de l'énergie cinétique et donc que son spectre est continu. Il sera donc décrit par une densité de probabilité.

Nous savons vu que le flux (infinitésimal) est alors décrit par

$$d\phi_x = \rho\wp\left(v_x\right)v_x dv_x$$

où nous avons utilisé le symbole $\wp\left(v_x\right)$ pour qu'il soit très clair qu'il s'agit d'une densité de probabilité.

Ici $d\phi_x$ mesure le nombre de particules qui croisent un élément (infinitésimal) de surface (donc par unité de surface) par unité de temps, ici en direction x. Utilisons cette formule pour calculer la pression sur un mur $\perp$ à Ox. La pression est l'impulsion par unité de temps par unité de surface. Or le changement de moment (impulsion) des particules incidentes sur un mur avec v_x est $2mv_x$ (voir figure 14.7).

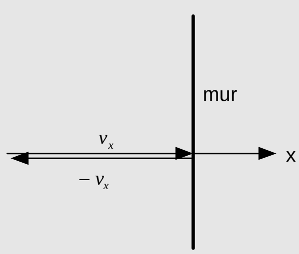


Figure 14.7 ▲

La pression dp générée par le flux $d\phi_x$ est, pour une surface donnée

$$dp = 2mv_x d\phi_x = 2mv_v\,\rho\wp\left(v_x\right)v_x dv_x$$

Intégrons sur toutes les vitesses contribuant à la pression, c'est-à-dire sur les vitesses selon x qui sont positives, les autres décrivant des particules s'éloignant, donc ne contribuant pas à la pression

$$p = \int_0^\infty 2mv_v\,\rho\wp\left(v_x\right)v_x dv_x$$

Notre spectre en énergie n'est que de l'énergie cinétique. Nous pouvons donc utiliser l'ex-

pression obtenue en théorie cinétique des gaz pour la densité de distribution. Cela donne

$$p = 2m\rho\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}\int_0^\infty e^{-mv_x^2/2kT}v_x^2dv_x$$

Selon la formule d'intégration (13.2) avec $n=1$, nous obtenons

$$p = \rho kT = \frac{N}{V}kT \quad \Rightarrow \quad pV = NkT$$

qui est la loi des gaz parfaits. Il aura fallu 100 ans d'expérimentation avant que les scientifiques des 18e et 19e siècles découvrent cette loi. Notre approche microscopique nous la donne en quelques lignes, dans le cadre d'un modèle où il est très clair que les particules d'un gaz parfait n'ont que de l'énergie cinétique. C'est ce que nous avons souvent dit (gratuitement) du gaz parfait, mais qui est ici *démontré*.

Pour une deuxième fois, utilisant un gaz constitué de particules n'ayant que de l'énergie cinétique, nous obtenons un résultat typique d'un gaz parfait, ici la loi des gaz (nous avions déjà obtenu l'expression pour la capacité thermique). La conclusion est maintenant très claire. D'un point de vue théorique, le gaz parfait est constitué de particules n'ayant que de l'énergie cinétique. C'est ce que nous avons toujours dit, mais nous en avons maintenant une démonstration à partir d'un point de vue microscopique. Remarquable !

Capacité thermique des molécules diatomiques

Nous allons modéliser ces molécules comme étant constituées de deux masses (identiques) ponctuelles reliées par un lien sans masse, mais rigide (il n'y a pas de mouvement selon la droite reliant les deux molécules, donc pas de vibration). Ce modèle s'appelle un rotateur rigide et ses énergies sont quantiquement données par (pour chaque molécule)

$$E_l = \frac{l\,(l+1)\,\hbar^2}{2I}$$

que nous accepterons comme donné !

Chaque état est $(2l+1)$ fois déjà dégénéré (on l'accepte aussi !). Le calcul de la fonction de partition de Maxwell-Boltzmann est

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,e^{-l(l+1)\hbar^2/2IkT} \equiv \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,e^{-l(l+1)\vartheta/T}$$

où nous avons défini une quantité ayant dimension de température

$$\vartheta = \frac{\hbar^2}{2Ik}$$

À $T \rightarrow$ élevé, la différence entre les valeurs successives de $\frac{l(l+1)\vartheta}{T}$, donc de $e^{-l(l+1)\vartheta/T}$ est très faible et presque continue. Nous ferons l'approximation qu'elle l'est, avec d'autant plus d'empressement que la somme donnant Z ci-dessus n'a pas de solution analytique !

Pour compléter l'exercice, nous allons passer à une notation continue qui sera réaliste si l'énergie thermique est au moins de l'ordre de l'énergie de rotation, c'est-à-dire si $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \leqslant kT$, au moins pour les valeurs faibles de l . Or, pour des molécules réelles, l'énergie de rotation est de l'ordre de grandeur d'une fraction d'eV, ce qui rend l'approximation *valable*

On note que si on définit

$$x = l(l+1) \quad \Rightarrow \quad dx = 2l+1$$

un *hasard* dont nous ferons bon usage, puisqu'il simplifie énormément la formulation continue où il permet d'écrire

$$Z \cong \int_0^\infty dx\,e^{-x\vartheta/T} = \frac{T}{\vartheta}$$

Ce résultat est très simple et trivialise le reste du calcul qui donne

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = kT$$

par particule, donc pour N particules, nous aurons

$$\bar{E}_N = N\bar{E} = NkT = RT$$

ce qui donne une contribution à la capacité thermique égale à R,ce que nous avions déjà dit, mais sans le prouver. C'est fait. Mais nous avons fait mieux. Ce résultat n'est valable que dans la limite continue qui correspond clairement au cas où$T >> \vartheta$. O voit donc que cette *température* ϑ est caractéristique de la rotation de cette molécule et que c'est au delà de cette valeur que les rotations jouent un rôle c'est-à-dire que les molécules *tournent*. En deçà de cette température seuil, on peut voir que l'énergie thermique (*kT*) n'est pas suffisante pour exciter le premier niveau d'excitation de rotation qui correspond à l = 1. Il faut donc, pour que les molécules puissent *tourner* (quantiquement), que *kT* soit plus grand que la différence en énergie entre les états $l = 0$ et $l = 1$, c'est-à-dire

$$kT > \frac{2\hbar^2}{2I} \quad \Rightarrow \quad T > \frac{\hbar^2}{Ik} > \frac{\hbar^2}{2Ik} = \vartheta$$

On peut faire une étude approximative de la limite des basses températures en ne gardant que les premiers termes de la somme puisqu'ils décroissent très vite. On y démontre que la contribution des rotations à la capacité thermique tend vers zéro avec la température. Cela confirme le fait qu'à basse température, il n'y a pas assez d'énergie thermique pour exciter les modes de rotation. Ils ne sont donc pas mis à contribution pour stocker de l'énergie dans le système tant que cette température seuil n'est pas approchée.

Phénomènes de transport ou introduction aux systèmes hors d'équilibre

Chapitre 15

Ce chapitre se distingue des autres. Nous allons étudier ici les mécanismes de transport qui sont responsables de ramener à l'équilibre des systèmes hors d'équilibre. C'est ce que certains appellent de la thermodynamique hors d'équilibre, une expression un peu étrange puisque la thermodynamique repose sur des états définis à l'équilibre.

15.1 Libre parcours moyen

Modèle du gaz

Nous modélisons ici le gaz en considérant qu'il est constitué de sphère dures qui subissent des collisions élastiques, donc l'interaction *entre* les "molécules" est limitée aux interactions de contact, donc aux très courtes portées. Dans les collisions élastiques, moment et énergie sont conservés. Entre chaque collision, on néglige la pesanteur, de telle sorte que la trajectoire est rectiligne. La trajectoire d'une particule apparaît donc comme un zigzag (voir figure 15.1).

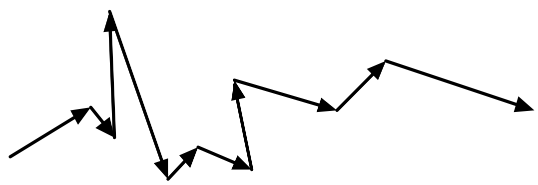


Figure 15.1 ◀▶

Libre parcours moyen dans un gaz

Libre parcours moyen

Dans un gaz, *toutes* les molécules sont en mouvement, *aucune* n'occupe un site fixe. La distance moyenne entre deux collisions s'appelle le “libre parcours moyen” et est noté ℓ. Nous noterons n la fréquence de collisions c'est-à-dire le nombre de collisions par particule par unité de temps. La (densité de) probabilité de collision est constante dans le volume du gaz et ne dépend *pas* de la positions x mais devrait augmenter $\sim$ linéairement avec la longueur parcourue. Donc, en moyenne, une particule parcourre la distance ℓ sans collision, auquel moment elle subit une collision

$$dP \sim dx \quad \Rightarrow \quad dP = C dx$$

Intégrant

$$\int_0^\ell dP = 1 = C\int_0^\ell dx = C\ell \quad \Rightarrow \quad C = \ell^{-1}$$

Durée moyenne de collision et fréquence

Si la vitesse moyenne des molécules et v_m et qu'elles parcourent en moyenne une distance ℓ entre chaque collision, alors un temps

$$\tau = \frac{\ell}{v_m} \quad \text{(durée moyenne de collision)}$$

sépare chaque collision en moyenne. La fréquence de collision, ϖ, est l'inverse de ce temps :

$$\Rightarrow \quad \ell = \frac{1}{n_V\sigma} = 995\text{ m} = \frac{v_m}{\ell}$$
$$\Rightarrow \quad \ell = \frac{1}{n_V\sigma} = 995\text{ m}$$

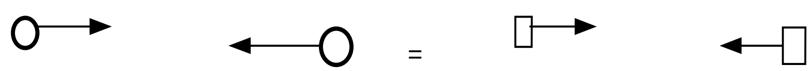
15.2 Section efficace

Nous considérons nos molécules comme des sphères dures de rayon R. Voir par exemple Mécanique de Landau & Lifschitz pour la section efficace entre sphères dures.

Section efficace

La notion de section efficace est centrale dans la description physique de tous les phénomènes de collision, qu'ils soient classiques ou quantiques. On la noteσ. Nous sommes intéressés par sa définition classique pour des collisions entre des sphères dures de rayon R dont la vitesse obéit à une distribution des vitesses de Maxwell. L'idée de la section efficace vient de ce que lorsqu'un objet s'approche d'un autre, la probabilité de le toucher dépend de la section des deux objets dans un plan perpendiculaire à la direction de collision (voir figure 15.2).

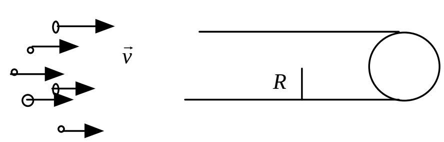
Figure 15.2 ◀▶



Collision sur cible immobile

Collision de particules $\sim$ ponctuelles sur une cible de rayon R $\sim$ immobile, par exemple des électrons incidents sur des atomes ou des molécules. À l'équilibre thermique $T_e = T_a \quad \Rightarrow \quad kT_e = kT_a$, mais $m_e << m_a$ donc $v_e >> v_a$ et on peut alors considérer les atomes comme $\sim$ immobiles p/r aux électrons. Soient n_V (particules/unité de volume) incidentes en "direction" d'un atome de rayon R. Les particules ont vitesse v et, dans un temps τ , auraient une seule collision (voir figure 15.3).

Figure 15.3 ◀▶



Elles *auront une* collision si elles voyagent dans le cylindre de rayon R et de longueur $\tau\, v$, donc de volume $\pi R^2 \tau\, v$ pour une particule ayant *une* collision

$$n_V \pi R^2 \tau\, v = 1 \quad \underset{\tau=\ell/v}{\longrightarrow} \quad n_V \pi R^2 \frac{\ell}{v} v = n_V \pi R^2 \ell = 1$$

La quantité $1/n_V\ell$ a les dimensions d'une surface, c'est ce qu'on appelle la section efficace, donc ici

$$\pi R^2 \frac{1}{\sigma} = 1 \quad \Rightarrow \quad \sigma = \pi R^2$$

et la section efficace est ici simplement la section de la sphère de l'atome que "voient" les électrons incidents, c'est-à-dire la surface équivalente de la sphère perpendiculaire à la direction de déplacement des électrons.

Collisions entre molécules (en mouvement)

Des atomes en équilibre thermique auront tous des vitesses distribuées à la Max-Boltz., donc la même vitesse moyenne. Donc deux atomes de rayon R qui se frappent *doivent* être considérés comme en mouvement sous les deux. La vitesse relative est $\mathbf{v}_r$, où

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$$

et a grandeur moyenne égale à $v_{r,m}$ (voir figure 15.4).



Figure 15.4 ◀▶

Une molécule se déplaçant à une vitesse moyenne v_{rms} pendant τ ne frappe l'autre qui si le volume du cylindre qu'elle balaie a longueur $v_{r,m}\tau$ et aire perpendiculaire égale à

$$S = \pi\left(2R\right)^2 = 4\pi R^2$$

avec

$$n_V 4\pi R^2 \tau\, v_{r,m} = 1 \quad \text{où} \quad \tau = \frac{\ell}{v_m}$$

pour *une* collision.

$$\therefore \quad \sigma = \frac{1}{n_V\ell} = 4\pi R^2 \frac{v_{r,m}}{v_m}$$

Nous avons, pour des particules distribuées à la Max.-Boltz.

$$\mathbf{v}_r^2 = \left(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2\right)^2 = \mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2 - 2\mathbf{v}_1 \bullet \mathbf{v}_2$$

$$\therefore \quad \left\langle \mathbf{v}_r^2 \right\rangle = \left\langle \mathbf{v}_1^2 \right\rangle + \left\langle \mathbf{v}_2^2 \right\rangle + 0 = 2\left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle = 2v_{r,m}^2$$

et nous égalons $\frac{v_{r,m}}{v_m}$ avec $\frac{v_{r,rms}}{v_{rms}}$

$$\Rightarrow \quad \frac{v_{r,rms}}{v_{rms}} = \sqrt{2}$$

$$\therefore \quad \sigma = 4\pi R^2\sqrt{2}$$

Ordres de grandeur

Exercice 15.1

Exemple du livre de Pérez

Les électrons dans un microscope électronique voyagent dans un vide "relatif", en fait le gaz résiduel est maintenue par pompage à $\sim 10^{-4}$ Pa. Les électrons sont accélérés à $\sim$ 200 kev. À 300K, on a, pour les molécules d'air

$$n_V = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \cong 32 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$$

Ici les électrons sont incidents sur des molécules d'air qui leur *semblent* au repos, donc si les molécules ont un rayon $R \cong 0.1$ nm

$$\Rightarrow \quad \sigma = \pi R^2 \approx 0.031 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$\Rightarrow \quad \ell = \frac{1}{n_V\sigma} = 995m$$

Avec un libre parcours moyen $\sim$ 1000m et une longueur de microscope $\sim$ 2m, il est clair que la situation est "confortable" pour les électrons : en moyenne seulement un électron sur 500 sera arrêté ou diffusé par les molécules d'air résiduelles.

Exercice 15.2

Collisions entre les molécules d'air dans l'atmosphère

Avec $R \cong 0.l$ nm (ou avec $D = 2R$)

$$\sigma = 4\pi R^2\sqrt{2} = \pi D^2\sqrt{2} \approx 0.18 \times 10^{-18}\ \mathrm{m}^2$$

À $p = 10^5$ Pa (Pression atmosphérique) et $T = 300$ K

$$n_V = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \cong 24 \times 10^{24}\ \mathrm{m}^{-3}$$

donc $\Rightarrow$ $\ell = \frac{1}{n_V \ell} = 222$ nm donc une molécule ne va pas “très loin” à notre échelle mais elle n'en parcours pas moins une distance égale à plus de 2000 fois sa propre échelle de longueur.

Le temps de collision par particule est, avec $v_m \cong 450$ m/s

$$\tau = \frac{\ell}{v_m} \approx 0.5\ \mathrm{ns}$$

et la fréquence

$$\varpi = \frac{1}{\tau} = 2 \times 10^9\ \mathrm{s}^{-1}$$

donc plus grand que 10^9 par seconde. Ce temps de collision est très court par rapport à notre échelle. À ce taux, on comprend que les collisions sont susceptibles de rétablir l'équilibre très rapidement (dans un échantillon de gaz à notre échelle) puisque τ nous donne l'échelle de temps caractéristique que nous avons noté t_r à la section 3.6

15.3 Transport par les molécules

Introduction

Quand on parle de transport, on parle souvent de direction de transport. Nous aurons donc à creuser ce point. Au taux de $N \times 10^9$ collisions par seconde, où se retrouve la molécule après une seconde ? Peut-on parler de “transport”, ce qui devrait exiger un mouvement directionnel (dans la direction du transport). Nous commençons ici à nous poser ce type de question. Un élément de solution est la marche au hasard.

Types de transport d'une propriété.

À l'échelle microscopique, la diffusion est le transport de particules par unité de temps et de surface. La conduction électrique est le transport de charges électriques. La conduction/diffusion thermique est le transport d'énergie. La viscosité est due au transport de la quantité de mouvement.

La *source* de tous ces transports est toujours la présence d'un *gradient de concentration*, de charges électriques, de particules, d'énergie ou de vitesse.

Le *mécanisme* de transport est une *marche au hasard* avec un biais généré par le gradient, résultant en un flux net, ce que la marche au hasard seule ne génère pas.

Marche au hasard

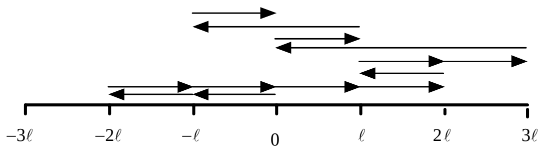
Pour modéliser, nous supposons des particules dont la vitesse est une vitesse moyenne, v_m, constante entre des collisions qui ne provoquent que des changements de direction au hasard. Le problème consiste à calculer la probabilité, $P(x)$, de trouver la particule à une distance x de son point de départ après un temps t. Notons que s'il n'y avait *pas* de collision, cette distance serait $x = v_m t$. La présence des collisions change *complètement* cette image.

Analyse qualitative

Nous posons qu'entre chaque collision, la particule parcourra toujours exactement la distance ℓ. C'est clairement faux pour un petit nombre de collisions, mais devient de plus en plus "vrai" à mesure que le nombre de collisions augmente $n \to \infty$.

En 1-D (voir figure 15.5)

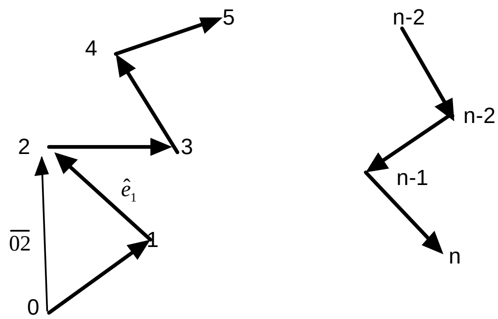
Figure 15.5 ◄►



Clairement à $n \to \infty$ la position 0 est la plus probable si la probabilité d'aller à droite $=$ probabilité d'aller à gauche. On aura alors fait autant de sauts à gauche qu'à droite, résultant en un déplacement net nul.

Voyons le cas 2-D (voir figure 15.6)

Figure 15.6 ◄►



Après deux sauts, tous de longueur ℓ , nous avons

$$\overline{02} = \overline{01} + \ell \mathbf{e}_1$$

$$\therefore \quad \left\langle \left(\overline{02}\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\overline{01}\right)^2 \right\rangle + \ell^2 + 2\underbrace{\left\langle \overline{01} \cdot \hat{e}_1 \right\rangle}_{0}$$

$$= \left\langle \left(\overline{01}\right)^2 \right\rangle + \ell^2$$

De façon générale (on a à redéfinir la direction de $\hat{e}_i$ à chaque étape

$$\overline{0n} = \overline{0n-1} + \ell \mathbf{e}_n$$

$$\therefore \quad \left\langle \left(\overline{0n}\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\overline{0n-1}\right)^2 \right\rangle + \ell^2 + 2\underbrace{\left\langle \overline{0n-1} \bullet \hat{e}_n \right\rangle}_{0} = \left\langle \left(\overline{0n-1}\right)^2 \right\rangle + \ell^2$$

$$= \left\langle \left(\overline{0n-2}\right)^2 \right\rangle + \ell^2 + \ell^2 = ... = n\ell^2$$

d'où

$$(On)_{\text{rms}} = \sqrt{\left\langle \left(\overline{0n}\right)^{2} \right\rangle} = \sqrt{n}\ell = \ell \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}$$

puisque le nombre de sauts,

$$n = \frac{t}{\tau} = \frac{\text{temps}}{\text{temps par saut}},$$

alors la valeur rms de la distance *nette* parcourue augmente comme $\sqrt{t}$ ou$\sqrt{n}$. Un résultat intéressant

Sans collisions, la distance serait $=$ distance rms $\propto t$.

Analyse statistique

(Voir appendice sur la distribution binomiale.)

Transport d'une propriété X

Le transport est, par hypothèse, le résultat d'une marche au hasard. Pour simplifier, nous travaillons en une seule dimension x.

Cause du transport : situation hors d'équilibre

La quantité X est transportée selon x si la quantité totale de X, pendant un temps t, traverse une surface perpendiculaire à Ox. Ce résultat est dû à la non uniformité de la densité de particules qui ont cette propriété. Par exemple si on a un surplus de charge électrique dans une région, un courant originera de cette région. Si une région possède un surplus de n_V (particules par unité de volume) par rapport à des régions voisines, un courant de particules (diffusion) en résultera. Si la température est plus élevée dans une région, alors la densité d'énergie thermique y est plus élevée et résultera en un transfert de chaleur de cette région vers les régions plus froides ; etc..

On dit d'un tel système qu'il n'est pas en équilibre, son "état" n'est *pas* thermodynamique.

Le transport peut être stationnaire, ce qui ne signifie pas en équilibre. Par exemple on peut garder les deux extrémités d'une tige à des températures différentes fixées extérieurement. Il en résultera un transfert de chaleur constant dans le temps qui est alors un état stationnaire mais *pas* d'équilibre, puisque la température n'est pas la même partout dans la tige : la tige (dans son ensemble) n'a pas de température définie.

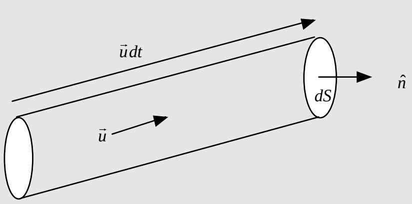


Figure 15.7 ▲

Courant (volumique) de la propriété transportés

On découpe un petit système (petit volume) en δN microsystème transportés qui ont une vitesse de dérive $\mathbf{u}$ et traversent un élément de surface $d\mathbf{S} = \hat{n}dS$ ($\hat{n}$ est un vecteur unitaire perpendiculaire à la surface dS), ce qui permet de traiter une surface comme un vecteur de grandeur dS et de direction $\hat{n} \perp$ à cette surface). On considère un court laps de temps dt. Nous avons donc un volume de type tube cylindrique (voir figure 15.7).

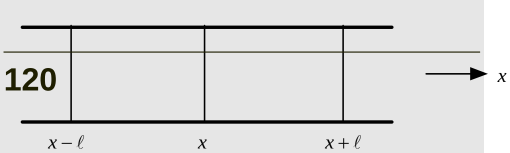
Les microsystèmes qui traversent dS dans un temps dt sont en nombre δN, où

$$\delta N = n_V \hat{n} dS \cdot \mathbf{u} dt \equiv n_V \mathbf{u} \cdot \hat{n} dS dt$$

où n_V est la densité d'éléments (de particules par exemple) . On en déduit, par généralisation, que la quantité δX qui est transportée à travers $d\mathbf{S}$ est

$$\delta X = \rho_x \hat{n} dS \cdot \mathbf{u} dt = \rho_x \mathbf{u} \cdot \hat{n} dS\, dt$$

où ρ_x est la densité volumique de la quantité X. Il est alors habituel d'introduire la densité de courant (courant par unité de surface) comme $\mathbf{J} = \rho_x \mathbf{u}$ qui permet de calculer le flux de X à travers S par



$$\Phi_x = \int_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{J} \cdot \hat{n} dS = \int_S \rho_x \mathbf{u} \cdot \hat{n} dS$$

Modèle simple d'interprétation microscopique

Soit une surface s en x et un cylindre de part et d'autre, allant de $x - \ell$ à gauche jusqu'à $x + \ell$ à droite, ℓ étant le libre parcours moyen (voir figure 15.8).

Le nombre de molécule par unité de volume est n_v dont $1/3$ (en moyenne) se déplacent à vitesse v_m selon x, la moitié vers la droite et la moitié vers la gauche, donc $n_V/6$ molécule/volume se déplaçant $\rightarrow$ et $n_V/6$ se déplaçant $\leftarrow$. La longueur du volume à gauche est $v_m dt$ (de $x - \ell$ à x) et aussi $v_m dt$ à droite (de x à $x + \ell$). Pendant dt, les particules traversant $\rightarrow$ la surface en x sont celles qui étaient dans le cylindre de $x - \ell$ à x et celles qui "reviennent" à travers la même surface, sont celles qui étaient dans le cylindre de droite entre x et $x + \ell$ (même volume qu'à gauche). Celles de gauche "portent" la quantité X en valeur $X(x - \ell)$ et celles de droite en quantité $X(x + \ell)$. De chaque côté, le nombre de particules étant $sv_m dt \frac{n_V}{6}$. Le flux est par unité de temps, donc

$$\Phi_x = \frac{1}{dt} s v_m dt \frac{n_V}{6} \left[X\left(x - \ell\right) - X(x + \ell)\right]$$

Or

$$\begin{aligned} X\left(x - \ell\right) - X(x + \ell) &\approx \left(X(x) - \ell \frac{\partial X(x)}{\partial x}\right) - \left(X(x) + \ell \frac{\partial X(x)}{\partial x}\right) \\ &\approx -2\ell \frac{\partial X(x)}{\partial x} = -\text{le gradient} \end{aligned}$$

parce que transport vers la région "pauvre".

Ainsi donc

$$\Phi_x = -n_V \frac{\ell v_m}{3} \left(\frac{\partial X(x)}{\partial x}\right) s$$

d'où le courant (densité)

$$\mathbf{J}_X(x) = \hat{e}_x \frac{\Phi_x}{s} = -n_V \frac{\ell v_m}{3} \left(\frac{\partial X(x)}{\partial x}\right) \hat{e}_x$$

On voit qu'effectivement le courant de transport de la quantité X est directement relié au gradient de cette quantité

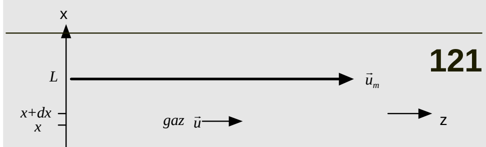
Remarque 15.1

Le facteur $\frac{1}{3}$ a été obtenu par un argument extrêmement simpliste, sa véritable valeur est plus près de $\frac{1}{2}$.

15.4 La viscosité ou le transfert de la quantité de mouvement

La viscosité sera présentée comme résultant d'un débalancement, d'un transport de la quantité de mouvement. À l'inverse, on verrait mal comment avoir un gradient de moment (de vitesse) sans que n'existe une certaine friction dans le système. Cette friction, c'est la viscosité

Considérons deux surfaces, une immobile à $x = 0$ et une à $x = L$ qui, elle, se déplace à vitesse $\mathbf{u}_m$ selon Oz perpendiculaire à à Ox. La vitesse du gaz est notée $\mathbf{u}$ (voir figure 15.9).



Par expérience, on note qu'il y a friction entre le gaz et les plaques, de telle sorte que la vitesse en z est plus élevée à $x = L$ qu'à$x = 0$ parce que le gaz est entraîné par la surface mouvante en $x = L$.

Forces

On étudie les forces qui s'exercent sur une tranche de gaz entre x et $x + dx$

On peut intégralement reprendre la formule générale. Ici, le gradient de vitesse est selon Ox

$$\mathbf{J_p}(x) = -n_V \frac{\ell v_m}{3} \left(\frac{\partial m u_z}{\partial x} \right) \hat{e}_x$$

où le gradient de u_z selon Ox est selon la figure ci-contre (voir figure 15.10)

où est illustré le fait que la variation de u_z est selon la direction Ox, donc le courant de *variation* de u_z est selon Ox , donc $\mathbf{J} = J\hat{e}_x$. Le mouvement des particules est selon Oz, mais le courant de transport étudié ici est selon Ox. Il est dû à la *variation* de la vitesse selon Ox

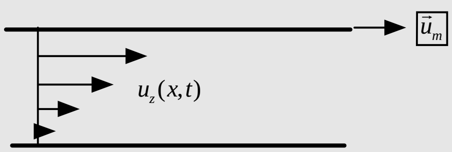


Figure 15.10 ▲

Viscosité

Identification

D'un autre côté on *définit* le coefficient de viscosité η par

$$\mathbf{J_p}(x) = -\eta \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \hat{e}_x$$

ce qui permet d'identifier

$$\eta \cong m\, n_V \frac{\ell v_m}{3} = \frac{m v_m}{3\sigma} \underset{\text{M. - B.}}{\longrightarrow} \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{8mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \frac{0.12}{D^2} (mkT)^{\frac{1}{2}}$$

où nous avons remplacé

$$\ell = \frac{1}{n_V \sigma} = \frac{1}{n_V \pi D^2 \sqrt{2}} \text{ et } v_m = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La dernière de ces expressions utilise une distribution de Maxwell-Boltzmann qui est valable pour un système en équilibre. Il y a donc ici une certaine incohérence. Cette identification de v_m avec l'expression de Max-Boltz. ne sera valide que si le déséquilibre est "faible".

Approximation

Admettant cette approximation et la limite qu'elle impose, nous obtenons

$$\eta \sim T^{1/2}$$

Ainsi, autour de $T = 300$ K, nous aurons, pour de l'air

$$\eta \approx 0.12 \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A D^2} \approx 13.7\ \mu\text{Pa s}^{-1}$$

lorsque $D \cong 0.36$ nm et $M = 32$ g mole^{-1} = 32 kg kmole^{-1}

– Dans les liquides, ces résultats ne sont pas valables parce que le libre parcours moyen y est trop petit pour que notre théorie actuelle reste valide (elle est basée sur $\ell >> D$),
– D'un autre côté, pour faire mieux que l'utilisation de $v_m = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$ tiré de Maxwell-Boltzmann , il faudrait connaître la distribution de vitesse $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ hors d'équilibre. Or il n'y a pas de forme générale pour cette fonction hors d'équilibre, la situation

hors d'équilibre pouvant être n'importe quoi !. Nous connaissons l'équation dont cette fonction la est solution. C'est l'équation de transport de Boltzmann (encore lui !). De façon générale, nous ne savons pas résoudre cette équation, sauf dans les cas les plus simples (pour ne pas dire simplistes). Il se fait encore beaucoup de travail aujourd'hui pour en obtenir la solution dans les cas non triviaux.

15.5 Le transport de chaleur et la conductivité thermique

Entrée en matière

Imaginons une enceinte contenant un gaz. Une extrémité est gardée à température T_1 alors que l'autre est gardée à $T_2 < T_1$. Nous devons chauffer à gauche et refroidir à droite pour maintenir la situation. Il y a donc un passage d'énergie, un transfert, de la gauche vers la droite. Nous sommes habitués à parler d'un tel transfert comme étant un transfert de chaleur, une expression que nous garderons ici, même si ce transfert est à l'intérieur du même système. La raison est que ce système n'est pas thermodynamique (voir figure 15.11)

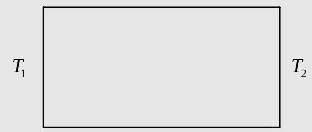


Figure 15.11 ▲

En fait on peut le voir comme une succession de tranches où, à l'intérieur de chacune, la température est à peu près la même, donc une succession de systèmes thermodynamiques échangeant de la chaleur, toujours de la gauche vers la droite (voir figure 15.12).

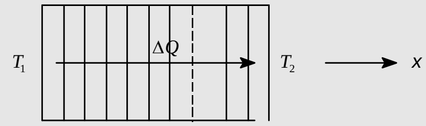


Figure 15.12 ▲

Macroscopiquement, ce transfert de chaleur est observé comme étant proportionnel au gradient de température

$$\Delta Q \propto \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\therefore \quad \Delta Q = -K\frac{\partial T}{\partial x}$$

où la constante de proportionnalité, K est le coefficient de conductivité thermique (voir figure 15.13). On note aussi le signe - pour décrire la passage de la chaleur dans la direction des hautes vers les basses températures (avec la convention de signe de la figure).

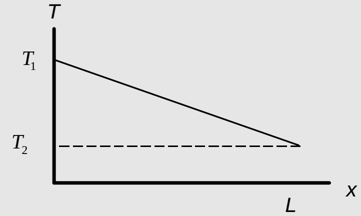


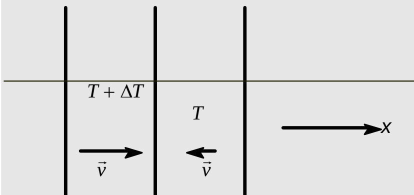
Figure 15.13 ▲

La valeur de K est normalement déterminée expérimentalement, alors que nous cherchons à la calculer à partir des propriétés microscopiques du milieu.

Modèle cinétique

Microscopiquement parlant, les molécules de gaz à gauche ont plus d'énergie cinétique, donc plus de vitesse, que celles à droite. Nous attendons donc que dans les collisions qu'elles ont entre elles, les molécules de gauche transfèrent plus de moment, donc plus d'énergie à celles de droite que l'inverse. C'est là le mécanisme de base du transfert de chaleur.

Étudions deux tranches successives dans la cellule de gaz. Nous posons qu'elles sont assez minces pour qu'on puisse parler d'UNE température à l'intérieur de chacune (voir figure 15.14).



Le flux de particules de gauche à droite est donné par

$$\frac{n_V}{2}\bar{v}_{+x}\left(T+\Delta T\right) \cong \frac{n_V}{4}\bar{v}\left(T+\Delta T\right)$$

le facteur $1/2$ étant dû au fait que 1/2 des particules vont vers la gauche et 1/2 vers la droite et seuls ces dernières nous intéressent. Nous avons une expression du même type pour le

transport de la tranche de la droite vers la gauche

$$\frac{n_V}{2}\bar{v}_{-x}(T) \cong \frac{n_V}{4}\bar{v}(T)$$

Pour le flux en énergie, nous savons que les particules d'un gaz parfait à température T ont une énergie donnée par $c_V \cdot T$. Nous avons donc, de la gauche et de la droite, les flux en énergie donnés par

$$\frac{n_V}{4}\bar{v}(T+\Delta T) \cdot c_V \cdot (T+\Delta T)$$

et

$$\frac{n_V}{4}\bar{v}(T) \cdot c_V \cdot (T)$$

Le flux net en énergie qui donnera la chaleur transportée est la différence entre ces deux flux

$$\Delta Q_x = \frac{n_V}{4}\bar{v}(T+\Delta T) \cdot c_V \cdot (T+\Delta T) - \frac{n_V}{4}\bar{v}(T) \cdot c_V \cdot T$$

En première approximation où la dépendance explicite en T est plus importante que celle à travers la vitesse, nous aurons $\bar{v}(T+\Delta T) \approx \bar{v}(T)$ et alors

$$\Delta Q_x \cong \frac{n_V}{4}\bar{v}(T) \cdot c_V \cdot \Delta T$$

Nous avons une définition géométrique de ΔT dans

$$\Delta T = -\frac{\partial T}{\partial x}\Delta x$$

le signe $-$ dit que la température décroît six augmente. Ainsi donc

$$\Delta Q_x \cong -\frac{n_V}{4}\bar{v}(T) \cdot c_V \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\Delta x$$

La variation en longueur caractéristique est $\Delta x \approx \ell$ le libre parcours moyen et nous avons

$$\Delta Q_x \cong -\frac{n_V}{4}\bar{v}(T)\, c_V\, \ell \frac{\partial T}{\partial x} = -K\frac{\partial T}{\partial x}$$

ce qui identifie

$$K = \text{cte} \cdot n_V\, \bar{v}\, c_V\, \ell$$

où cte est une constante dont la valeur est plus réaliste que celle proposée par notre modèle. Le résultat est néanmoins très intéressant en établissant que K dépend linéairement de la densité, de la capacité thermique, de la vitesse moyenne et du libre parcours moyen. Que K soit fonction croissante de ces variables est intuitivement raisonnable, mais ici nous déterminons que cette dépendance est linéaire sur toutes ces variables.

Nous savons que

$$n_V\ \ell = \frac{1}{\sigma} \cong \frac{1}{4\pi R^2}$$

On note que K est proportionnel à la vitesse moyenne. Si, dans chaque tranche on peut parler d'une température, c'est-à-dire si on peut considérer la situation dans chaque tranche comme étant en équilibre, alors

$$K \sim \bar{v} \sim T^{1/2}$$

et l'équation différentielle de transport de chaleur n'est pas vraiment linéaire en T. Pour N_2, on peut voir que ceci est semi-quantativement correct

$T(K)$	K[mw/cm/K]$_{\text{expérimental}}$	$K \sim T^{1/2}$
250	.2222	.2222
300	.2598	.2403
350	.2939	.2629
400	.3252	.2811
450	.3564	.2981

La colonne centrale donne les valeurs déterminées expérimentalement et celle de droite prend pour référence la valeur de K à 250 et suit une loi en $T^{\frac{1}{2}}$ pour les températures plus élevées. Le comportement est qualitativement correct (augmentation avec T), mais la vérita-

ble loi est plus rapide que $T^{\frac{1}{2}}$ qui est prédit par notre théorie simple qui utilise l'expression de M-B pour la vitesse moyenne ; c'est là où le bât blesse.

Revue de Mathématique : Éléments de mathématiques en thermodynamique

Annexe A

Ce annexe est une revue de connaissances et de techniques mathématiques utiles en thermodynamique statistique. La plupart sont déjà connues et ceci n'est qu'un rappel.

A.1 La sommation/l'intégrale

La somme discrète : $\sum$

La somme sur une variable

Nous savons, ou croyons savoir, ce qu'est une somme. Cependant, on ne reconnaît pas toujours une des conséquences importante de cette opération : la perte d'information. Initialement, nous avons une suite de quantités, variables, ... individuellement identifiées. Le résultat de la somme fait disparaître cette identification individuelle.

Imaginons avoir deux nombres, disons 2 et 3. Leur somme donne 5 et ce résultat ne dépend plus de 2 ni de 3. Il en est indépendant, seul le résultat de la somme compte. La somme nous a fait *perdre de l'information*, au sens où nous ne savons plus ce qui a donné naissance à son résultat. Écrivant le résultat de la somme à gauche, nous avons

$$5 = 2 + 3$$

Il est hors de question que 2 ou 3 apparaissent à gauche de cette équation.

Vous pouvez avoir sur la table huit oranges, généralement identifiables par leurs légères imperfections. Si vous les additionnez, en les mettant dans une boîte par exemple, le résultat est une caisse de huit d'oranges. La *caisse* est la somme et est indépendante des légers différences entre les oranges.

Mathématiquement, nous utilisons le symbole $\sum$ pour noter une somme.

Le symbole $\sum$ signifie une sommation des items situés à droite du symbole et sur lesquels le symbole s'applique. Par exemple

$$I = \sum_{n=1}^{N} f_n \equiv f_1 + f_2 + f_3 + \ldots.. + f_N$$

où les objets f_n , identifiés entre eux par un indice discret, n , sont sommés entre les valeurs de n allant de 1 à N , tel que spécifié dans le symbole de sommation. Clairement, le résultat de la somme, I, ne peut pas identifié un membre quelconque le cette somme. Il pourrait être noté I_N , mais une expression comme I_n est complètement ridicule et ne peut avoir aucun sens.

On continuera à utiliser ce symbole de sommation même si une ou les deux limites vont jusqu'à $\pm\infty$. Évidemment, dans un tel cas, il n'est pas possible d'écrire tous les termes de

la somme, mais souvent de telles expressions ont une limite finie ou analytique qui peut alors avoir un sens physique, comme par exemple

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = e^x$$

ou encore

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} = \ln(2)\,.$$

Dans une expression comme $\sum_{n=1}^{N} c\, f_n$, la quantité c reste la même pour toute valeur de n , alors il n'est pas nécessaire de garder c à l'intérieur de la somme et nous avons

$$\sum_{n=1}^{N} c\, f_n = c \sum_{n=1}^{N} f_n$$

mais

$$\sum_{n=1}^{N} c = c \sum_{n=1}^{N} = Nc$$

Somme sur plus d'un indice

Nous aurons souvent à faire des sommes sur plus d'un indice, chacun variant sur un domaine donné, comme par exemple

$$\begin{aligned} S &= \sum_{n=1}^{2} \sum_{m=1}^{3} c_{nm} A_n B_m \\ &= c_{11} A_1 B_1 + c_{12} A_1 B_2 + c_{13} A_1 B_3 + c_{21} A_2 B_1 + c_{22} A_2 B_2 + c_{23} A_2 B_3 \end{aligned}$$

On voit qu'il faut couvrir *toutes* les possibilités de paires d'indice. Ici, cela fait six termes. Comme la somme porte sur toutes les valeurs des indices, il est évident que son résultat ne peut pas être identifié par les indices n ou m. Par contre, si on avait eu à sommer

$$\begin{aligned} S_k &= \sum_{n=1}^{2} \sum_{m=1}^{3} c_{knm} A_n B_m \\ &= c_{k11} A_1 B_1 + c_{k12} A_1 B_2 + c_{k13} A_1 B_3 + c_{k21} A_2 B_1 + c_{k22} A_2 B_2 + c_{k23} A_2 B_3 \end{aligned}$$

il est aussi évident que la somme ne touche pas l'indice k et, de ce fait, le résultat est identifié par l'indice k, ce qui signifie qu'il faut refaire une telle somme pour *chaque* valeur de k et que le résultat de chacune de ces sommes est noté S_k , avec l'indice k l'identifiant.

Il est parfois utile de *condenser* deux ou plusieurs indices en un seul. Par exemple, dans

$$S = \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{M} C_{nm} \equiv \sum_{l=1}^{L} C_l$$

nous avons *condensé* deux indices en un. Pour que le résultat de la somme reste le même, il est clair que les valeurs possibles de l doivent couvrir toutes les possibilités de la paire n et m.

On doit *ordonner* alors les valeurs de n et de m selon un choix arbitraire mais définitif et compter chaque *paire* . Le résultat peut être comme ci-dessous pour les paires apparaissant dans le premier exemple ci-dessus.

n	m	l
1	1	1
1	2	2
1	3	3
2	1	4
2	2	5
2	3	6

On note que la valeur maximale de l est évidemment égale au nombre *total* de paires (n, m) possibles. Pour comprendre $\sum_{l=1}^{L} C_l$, il *faut* savoir à quelle paire (n, m) correspond chaque valeur de l. Il faut donc connaître la convention qui est explicitée, par exemple, dans le petit tableau ci-dessus, ou son équivalent.

La somme continue : l'intégrale

L'intégrale définie est une forme continue de la somme sur un domaine (le passage n'est pas trivial et n'est pas ce qui nous intéresse ici).

Soit un espace support 1-D, cartographié par la variable x variant, a priori, de -8 à $+8$. L'intégrale d'une fonction $f(x)$ sur un domaine fini $x \in [x_1,\, x_2]$ est notée

$$I = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$

Ici, l'indice continu, x, a remplacé l'indice discret, n, de la somme dans la section précédente. Le résultat de cette intégrale ne peut pas plus dépendre de x que la somme pouvait dépendre de n. La somme/intégrale est un *nombre* indépendant de l'individualité des termes sommés.

Géométriquement, l'intégrale ci-dessus a une signification simple, c'est le *nombre* qui donne la *surface* correspondant à la région hachurée entre la courbe de $f(x)$ et l'axe des x (voir figure A.1). Cette *surface* n'a pas généralement les dimensions d'une surface physique. Elle a les dimensions de f fois celles de x. Clairement, la valeur de cette surface ne dépend plus d'aucune des valeurs individuelle que peut prendre x. Cette surface n'est donc pas une fonction de x. Par rapport à x, c'est un simple nombre (même s'il est dimensionné). Elle dépendra par contre des valeurs définissant le domaine$[x_1,\, x_2]$.

L'espace support peut être à plus d'une dimension. Les conclusions sont les mêmes.

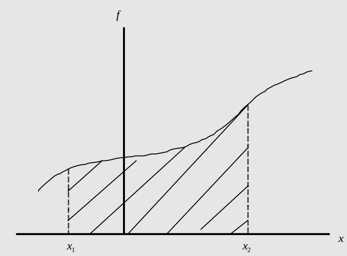


Figure A.1 ▲

A.2 La dérivée

Rappel : la dérivée ordinaire ou en 1-D

Une fonction $f(x)$ est une application qui fait correspondre *une* valeur,f, à toute valeur de x (qui cartographie un espace 1-D) comprise dans un domaine D. On l'écrit souvent

$$y = f(x).$$

La dérivée d'une telle fonction, lorsqu'elle existe, est simple et sa signification géométrique immédiate.

Dans un plan où on place x en abscisse et f (ou y) en ordonnée, le lieu des valeurs de f vs x décrit une courbe C, un objet à une dimension. Dans ce cas, la dérivée de f par rapport

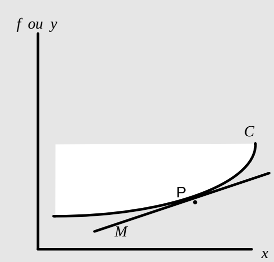


Figure A.2 ▲

à x, évaluée au point P, s'écrit

$$f'(x)|_P = \left.\frac{df(x)}{dx}\right|_P$$

(voir figure A.2)

C'est géométriquement la pente de la courbe C en ce point P. Il est évident, sur la figure ci-contre, que cette pente définit également une droite, M, tangente à la courbe C au point P et de même pente. Comme la courbe, cette droite est à une dimension. La dérivée de f p/r à x mesure *le taux de variation de* f *sous un changement de* x. Ce taux est *instantané* ou local au sens où il est calculé localement, aux environs d'un point. Physiquement, ce taux nous donne une relation (infinitésimale) de cause à effet : varier la quantité x par la valeur *dx* cause une variation de la quantité f dont la valeur est df.

La dérivée partielle

Définition

Pour une fonction de plus d'une variable, disons $f(x, y)$, la situation est moins simple. Ici l'application fait correspondre une valeur, f, à toute *paire* $(x$ et $y)$. Le lieu des valeurs de f vs celles de x et de y est une surface, un objet à deux dimensions. En un point P ce n'est plus une droite qui est tangente, mais un plan, un objet à deux dimensions, mais qui est déterminé de façon unique par deux droites non colinéaires. Ce plan, nous le notons M.

Un plan a deux dimensions. Nous pourrons donc étudier le taux de variation de f selon deux directions (orthogonales) (voir figure A.3).

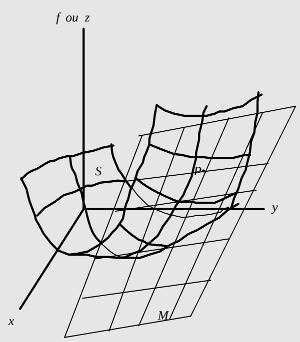


Figure A.3 ▲

Il est clair que la dérivée définie sur un support 1-D plus tôt a besoin d'ajustement. En effet que signifierait ici une quantité écrite $\frac{df(x,y)}{dx}$? RIEN !

Ce qui peut être utile, c'est le calcul du taux de variation de f sous un changement de x lorsque y est gardé constant et, par la suite, le calcul du taux de variation de f sous changement de y lorsque x est gardé constant. Ces deux quantités, évaluées au point P définiront deux droites non colinéaires qui, elles-mêmes, définiront le plan tangent, M . Nous avons récupéré la géométrie, il reste à ajuster la notation pour signifier exactement ce que nous voulons. Ce calcul du taux de variation de f sous changement de $x(y)$ lorsque $y(x)$ est gardé constant, est une nouveauté. Nous inventerons donc un nouveau symbole, $\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}$, qui note la mesure du taux de variation de f en fonction de x lorsque y est gardé constant et vice-versa. Techniquement, le calcul est aussi simple que celui de la dérivée ordinaire par rapport à x . Géométriquement, cela correspond à choisir UNE direction dans le plan M pour calculer le taux de variation. Pour le calcul, c'est très simple, on considère simplement que y est un coefficient constant. Par exemple, si

$$\begin{aligned} f(x,y) &= x^2 + 2xy^3 - 3y \\ &\Downarrow \\ \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} &= 2x + 2y^3 \quad \text{et} \\ \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} &= 6xy^2 - 3. \end{aligned}$$

Pour que ces quantités aient un sens, il faut évidemment que y soit mathématiquement *indépendant* de x et vice-versa. Physiquement, il faudra que les quantités physiques décrites par les variables x et y puissent être variées indépendamment l'une de l'autre. De fait, il est évident que si y dépend de x , alors la fonction qui semblait dépendre de deux variables ne dépend vraiment que d'une seule, puisqu'alors la dépendance entre x et y s'écrit sous la forme $y = g(x)$. Dans ce cas $f(x, y) = f(x, g(x))$ qui est une fonction d'*une seule* vari-

able, x . La conséquence est simple, chaque valeur de x définit une valeur de y et de ce fait, une seule valeur pour f. Le résultat est que le graphe de la fonction f dans l'espace ci-dessus cesse d'être une surface pour devenir une courbe.

Choix des variables indépendantes

Il y a un certain nombre de variables physiques en thermo et la dérivée partielle y est particulièrement utile. Il faut *insister* sur *l'importance* de la constance des autres variables lorsqu'on évalue une dérivée partielle. Il faut aussi insister sur l'identification de ce qui reste constant pendant l'opération de dérivée. L'exemple suivant permet de comprendre le danger de négliger cet élément. Soit une fonction f et ses dérivées partielles

$$\begin{aligned} f(x,y) &= x^3 + 2xy^2 \\ &= \begin{cases} \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y = 3x^2 + 2y^2 \\ \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x = 4xy \end{cases} \end{aligned}$$

On peut penser que le tout est sans ambiguïté, mais la réalité géométrique et physique est beaucoup plus souple qu'il n'y semble. Nous allons voir qu'il est *très* important de bien définir ce qui reste constant lors de la dérivée. Définissons une nouvelle variable, u, $u(x,y) = x + y^2$. On peut utiliser cette définition pour remplacer y par u dans la fonction

$$y^2 = u - x \quad \Rightarrow \quad f = x^3 + 2x(u-x) = x^3 + 2xu - 4x^2$$

Calculons maintenant la dérivée partielle de cette fonction en gardant u constant

$$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_u = 3x + 2u - 4x$$

Même en retransformant pour retrouver une dépendance en x et y, nous obtenons

$$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_u = 3x^2 - 2x + 2y^2$$

ce qui est *différent* du résultat obtenu en gardant y constant. Et c'est tout à fait normal, essayer de remplir une bouteille ne donne pas le même résultat selon qu'on ait on non enlevé le bouchon ! ! Nous devons être prudents en utilisant les outils mathématiques en nous assurant qu'on leur fait dire ce que l'on veut. Pour ça, il faut savoir *physiquement* ce qu'on veut faire, la mathématique ne peut pas choisir à notre place.

Dérivée mixte ($2^{\text{ième}}$ ordre et plus élevé)

Il est une autre propriété importante des dérivées partielles qu'il faut mentionner. À partir du deuxième ordre, les dérivées peuvent être mixtes. Par exemple, on peut avoir $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$. L'indépendance des variables, essentielle pour que les dérivées partielles soient définies, simplifie cette expression puisqu'alors $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$. Cette propriété est généralisable à un nombre quelconque de variables, pourvu qu'elles soient indépendantes.

Test pour la différentielle (exacte)

Cette propriété nous donne aussi un test facile pour vérifier si nous avons une différentielle exacte ou une forme différentielle. En effet, imaginons une quantité différentielle à deux variables

$$f(x,y)\,dx + g(x,y)\,dy$$

Si cette quantité est une différentielle, alors il existe une fonction $F(x,y)$, telle que

$$dF(x,y) = \frac{\partial F(x,y)}{\partial x}dx + \frac{\partial F(x,y)}{\partial y}dy \equiv f(x,y)\,dx + g(x,y)\,dy$$

Parce que les variables x et y sont indépendantes, leurs variations, dx et dy peuvent être

changées arbitrairement. Afin que l'équation ci-dessus tienne, il faut alors identifier

$$f(x,y) = \frac{\partial F(x,y)}{\partial x} \text{ et } g(x,y) = \frac{\partial F(x,y)}{\partial y}$$

Or, comme $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$, nous aurons à satisfaire

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F(x,y)}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F(x,y)}{\partial x}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial g(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial f(x,y)}{\partial y}$$

Ssi cette condition est satisfaite, alors

$$f(x,y)\,dx + g(x,y)\,dy = dF,$$

une différentielle exacte.

A.3 Intégrale dans un espace de dimension > 1

Soit à évaluer l'intégrale (cas simplifié, mais suffisant pour illustrer le problème)

$$I = \int_1^2 f(x,y)dx$$

Comme nous n'intégrons que sur la variable x, il devrait être clair que l'évaluation de l'intégrale exige que nous *choisissions* un chemin, une trajectoire (en thermodynamique une transformation) qui nous fait passer du point 1 au point 2

On voit sur la figure ci-dessous qu'il y a plus d'une façon de passer du point 1 au point 2. En fait, il y a une infinité de façon de le faire. À priori, la valeur de I va changer selon le chemin que l'on prendra. En mathématique, ces chemins s'appellent souvent des courbes, en mécanique des trajectoires, en thermodynamique des transformations....mais c'est toujours le même problème.

$$\int\limits_{a:1}^{2} f(x,y)dx \neq \int\limits_{b:1}^{2} f(x,y)dx \neq \int\limits_{c:1}^{2} f(x,y)dx \neq .....$$

Pour calculer cette intégrale, il *faut*, en général, *choisir* une courbe/trajectoire/transformation...En effet, en passant de 1 à 2, la variable y va varier. Elle est donc une fonction de x , la variable d'intégration. Mais quelle fonction ? C'est précisément ce qu'il faut déterminer ou choisir en choisissant *un* chemin correspondant à *la* situation physique d'intérêt (voir figure A.4)

Supposons que les courbes ci-dessus aient comme équations

$$y = y_a(x),\ y = y_b(x),\ y = y_c(x), ...$$

des fonctions différentes.

On *peut* alors calculer

$$\begin{aligned} I_a &= \int_{x_1}^{x_2} f(x,\ (y_a(x)))\,dx \\ I_b &= \int_{x_1}^{x_2} f(x,\ (y_b(x)))\,dx \\ I_c &= \int_{x_1}^{x_2} f(x,\ (y_c(x)))\,dx \end{aligned}$$

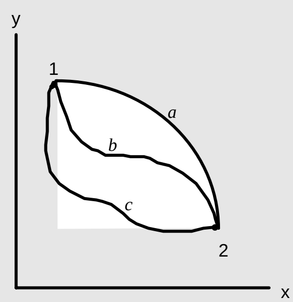


Figure A.4 ▲

Ces intégrales sont maintenant évaluables, puisque l'intégrant n'y est fonction que de la variable x qui est ici la variable d'intégration et on obtient, en général $I_a \neq I_b \neq I_c$.

En thermodynamique, le choix de la courbe (transformation) est généralement fixé par le fonctionnement même de la machine, du système étudié. Elle est donc fixée par la réalité expérimentale.

A.4 La différentielle (exacte) et forme différentielle

Définition

Soit une fonction de plus d'une variable (ici deux) $f(x, y)$. La différentielle de cette fonction est, par définition,

$$df(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}dy$$

et mesure la variation totale de f lorsque les variables indépendantes varient (infinitésimalement, évidemment).

En une seule dimension, la différentielle est *triviale* au sens où

$$df(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x}dx \equiv \frac{df(x)}{dx}dx$$

et, dans ce dernier cas le calcul de

$$\int_1^2 \frac{df(x)}{dx}dx = \int_1^2 df(x) = f(2) - f(1)$$

est complètement résolu . En 1-D, c'est relativement trivial.

Mais clairement, cette simplification n'existe pas, en général, *en plusieurs dimensions*, c'est-à-dire lorsque la fonction f dépend de plusieurs variables. C'est souvent le cas en Physique.

Écrivons l'expression correspondante la plus générale qui soit sur un support 2-D :

$$I = \int_1^2 f(x, y)du$$

où u est elle-même fonction connue de *x et de* y. On a alors

$$du = \frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy \quad \Rightarrow \quad I = \int_1^2 f(x, y)\left[\frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy\right].$$

Si et seulement si f et u sont telles que

$$f(x, y)\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} \quad et \quad f(x, y)\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial g(x, y)}{\partial y}$$

alors existe-t-il une fonction $g(x, y)$ telle que

$$\begin{aligned} f(x, y)\left[\frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy\right] &= f(x, y)\frac{\partial u}{\partial x}dx + f(x, y)\frac{\partial u}{\partial y}dy \\ &\equiv \frac{\partial g(x, y)}{\partial x}dx + \frac{\partial g(x, y)}{\partial y}dy \equiv dg(x, y) \end{aligned}$$

Dans ce cas et dans ce cas *seulement* , avons-nous

$$I = \int_1^2 \left[\frac{\partial g(x, y)}{\partial x}dx + \frac{\partial g(x, y)}{\partial y}dy\right] = \int_1^2 dg = g(2) - g(1)$$

ce qui est très simple à évaluer et est *indépendant de la trajectoire/courbe* d'intégration, seuls les points initial et final entrent en ligne de compte. C'est là l'*intérêt* d'intégrer une différentielle vs une forme différentielle pour laquelle le résultat de l'intégrale dépend du chemin suivi. Mais cette condition à remplir est *très* sévère et ne sera satisfaite que dans des cas très précis.

On dit alors de $dg(x, y)$ qu'elle est une **différentielle** (exacte)

Conséquence physique

Inversement, il est clair que si la variation d'une quantité $g(x,y)$ est une différentielle, c'est-à-dire si cette variation s'écrit dg, alors, entre deux situations (ou états), 1 et 2, nous aurons

$$\int_1^2 dg = g(2) - g(1)$$

Cela implique et/ou exige que les valeurs $g(2)$ et $g(1)$ existent, donc aient un sens physique. Il faut donc que la valeur de g dans chacun des états du système signifie quelque chose, donc qu'elle caractérise ce système. On dit qu'elle est une variable d'état. La position ou la vitesse d'une particule, la pression d'une masse de gaz,.. sont des variables d'état

Que la condition soit remplie peut vous sembler un pur *accident* mathématique. *Il n'en est rien. Il y a des contreparties physiques à ces propriétés.* Ce n'est PAS un hasard si les conditions ci-dessus sont ou ne sont pas satisfaites dans un problème donné ou une quantité/variable donnée. Nous donnerons deux exemples physiques pour illustrer deux types de quantités susceptibles d'apparaître dans un problème.

Forme différentielle

Il y a mathématiquement beaucoup plus de chances que les conditions ci-dessus, qui sont très sévères, ne soient *pas* respectées, c'est-à-dire nous aurons une situation où

$$f(x,y)du \;\neq\; dg.$$

Dans ce cas la valeur de l'intégrale dépend du chemin qu'il faut choisir ou spécifier pour que l'intégrale soit définie. De façon générale, nous avons alors

$$f(x,y)du = h_1(x,y)dx + h_2(x,y)dy$$

mais

$$h_1(x,y) \neq \frac{\partial g}{\partial x} \quad \text{et/ou} \quad h_2(x,y) \neq \frac{\partial g}{\partial y}$$

Ainsi

$$h_1(x,y)dx + h_2(x,y)dy \neq dg(x,y)$$

mais il s'agit néanmoins d'une variation de quelque chose, même si cette variation n'est pas une différentielle exacte. Pour ne pas causer de confusion, il convient d'utiliser une notation qui souligne cette différence. Plusieurs auteurs utilisent le symbole δ (certains utilisent d' ou $đ$ ou d^* ...). Nous utiliserons δ. De cette façon, en écrivant

$$\delta g = h_1(x,y)dx + h_2(x,y)dy$$

nous appellerons cette quantité une *forme différentielle* et nous ne causerons ainsi aucune confusion en identifiant les choses pour ce qu'elles sont. Nous verrons ci-dessous que la Physique a *besoin* de cette identification et qu'il y a des différences fondamentales entre une différentielle (exacte) et une forme différentielle et que ces différences ont une claire signification physique.

Inversement, la variation δg n'étant pas une différentielle, cela nous interdit mathématiquement d'en définir la valeur en tout état du système physique. La quantité g n'est pas une variable dont la valeur caractérise le système physique, ce n'est pas une variable d'état. De telles quantités sont généralement utilisées en physique pour mesurer les échanges entre un système et l'environnement ou entre les parties d'un système.

Remarque 15.2

Dans certains cas particuliers, comme lorsqu'un potentiel existe en mécanique, par exemple, il nous est alors possible de naviguer autour de ce problème.

Une résultat intéressant

Nous supposons d'abord une fonction de deux variables a priori indépendantes

$$f(x,y) \quad \text{où} \quad \frac{dx}{dy}=0$$

Sa différentielle est

$$df(x,y)=\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y dx+\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x dy$$

Si nous nous *limitons* à un domaine où cette fonction est constante, alors sa différentielle est identiquement nulle sur ce domaine, puisque $f(x,y)=c$ implique

$$df(x,y)=\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y dx+\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x dy=dc\equiv 0$$

La relation $f(x,y)=c$ génère une relation entre les deux variables x et y qui ne sont plus indépendantes sur ce domaine. Mathématiquement, nous identifions, à partir de l'expression de la différentielle ci-dessus, que

$$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y dx+\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x dy=0 \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y dx=-\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x dy$$

permettant d'isoler trivialement

$$\frac{dx}{dy}=-\frac{\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x}{\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y} \quad , \qquad \frac{dy}{dx}=-\frac{\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y}{\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x}$$

Il aussi trivial de vérifier que

$$\frac{dx}{dy}\frac{dy}{dx}=\left(-\frac{\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x}{\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y}\right)\left(-\frac{\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y}{\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x}\right)\equiv 1$$

Ce résultat peut se généraliser à une fonction de n variables constante sur un domaine

$$f\left(x_1,x_2,...x_n\right)=c$$

Cette équation génère une relation entre les n variables, n'en laissant que $(n-1)$ linéairement indépendantes. Cela permet de dériver ces variables les unes par rapport aux autres. On peut facilement démontrer (à faire en exercice) que

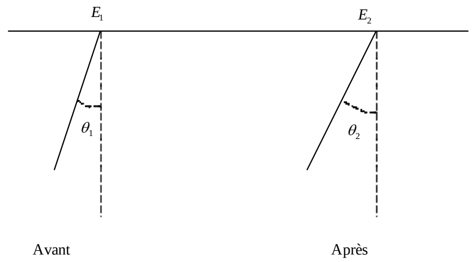
$$\left.\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right|_{x_3,x_4,...x_n}\times\left.\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right|_{x_1,x_4,...x_n}...\times\left.\frac{\partial x_n}{\partial x_1}\right|_{x_2,x_3,...x_{n-1}}=(-1)^n$$

A.5 Deux exemples physiques

Le pendule simple en mécanique

Soit un pendule plan oscillant initialement entre les angles $-\theta_1$ et $+\theta_1$. Ce pendule a initialement une énergie que nous notons E_1. Cette énergie est une quantité qui caractérise l'état du pendule. Elle est pertinente dans la description de l'état du pendule. Cela est intuitivement évident. Maintenant, supposons qu'à un moment donné, un agent extérieur communique à ce pendule une énergie additionnelle que nous noterons ε. Le pendule change d'état, il oscille maintenant entre $-\theta_2$ et $+\theta_2$ et son énergie est $E_2=E_1+\varepsilon$ (voir figure A.5).

Figure A.5 ◄►



La quantité E_2 caractérise maintenant l'état du pendule. Clairement la quantité ε ne caractérise *pas* le pendule. Elle a une signification physique claire. C'est une énergie transmise *du milieu au pendule* et elle est mesurable. Ça ne la rend pas pertinente dans la description de l'*état* du système qu'est le pendule. Nous dirons que E est une variable d'état alors que ε n'a pas cette propriété. Imaginons que nous ayons, par exemple dans la description du mécanisme de transfert d'énergie, à considérer

$$I_E = \int_1^2 dE = E_2 - E_1$$

Cette quantité a un sens physique directement relié à la description des états du pendule. E_2 et E_1ont individuellement du sens physiquement, ainsi que leur différence. L'objet dE est une différentielle (exacte), ce qui rend l'intégrale immédiate, *E est une variable d'état* (du pendule). On remarque que le résultat ne dépend pas de la façon dont le transfert d'énergie s'est fait, ni combien de temps il a pris, ni... Seuls comptent l'état initial et l'état final dans l'évaluation de cette intégrale. Il ne dépend pas de la sorte de transformation. Le transfert a pu se faire en soufflant sur le pendule pendant 1 heure, ou en lui attachant une fusée pendant 10 sec ou en frappant dessus, ou... Seul compte le résultat final. Le calcul de l'intégrale est indépendant de la *trajectoire ou courbe.* Clairement, mathématiquement, dE est une différentielle (exacte), ce qui rend possible de définir E_2 *et* E_1 , donc qui rend significatif l'intégrale

$$I_E = \int_1^2 dE = E_2 - E_1.$$

Imaginons maintenant que nous rencontrions l'expression $\int_1^2 d\varepsilon$. Sera-t-il raisonnable, ici aussi, de dire que

$$\int_1^2 d\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \ ?$$

La réponse est NON. Ni ε_2 ni ε_1 n'ont de sens physique, ces quantités ne représentent *rien*. En fait, elles n'ont pas de sens. On ne *doit pas* être capable de définir des quantités qui n'ont pas de sens physique, par conséquent l'intégrale ci-dessus ne doit pas pouvoir se faire, ce qui signifie mathématiquement que $d\varepsilon$ *n'est pas* une différentielle (exacte). Tout au plus peut-on parler d'une quantité $\Delta\varepsilon$ qui représenterait une petite énergie transférée entre l'extérieur et le pendule. À la limite où l'énergie transférée est infinitésimale, on sera tenté d'utiliser le symbole $d\varepsilon$, mais on devra comprendre que ce n'est pas une différentielle. *Physiquement ε n'est pas une variable d'état* $\Leftrightarrow$ *$d\varepsilon$ n'est pas une différentielle (exacte),* c'est une forme différentielle. Nous devrion donc écrire $\delta\varepsilon$ au lieu de $d\varepsilon$ afin d'éviter toute confusion.

Un problème en thermodynamique

Comme autre exemple, imaginons un gaz dans un cylindre terminé par un piston qui bouge librement pour que la pression interne égale la pression externe. Cette pression qui est constante ici, on la note p_0 . Initialement la quantité de gaz est dans un état indicé 1, où il occupe un volume V_1 et a une température T_1 . On chauffe ce gaz, c'est-à-dire on lui fournit

une quantité de chaleur que nous noteronsΔQ. La température de notre gaz augmente, ce qui ferait augmenter la pression, mais comme le piston est libre, c'est le volume qui augmente en poussant sur le piston et la pression ne change pas. À la fin, le gaz est dans un état indicé 2 et a une température T_2 et un volume V_2 (voir figure A.6).



Figure A.6 ◄►

Imaginons que nous ayons à considérer des intégrales du type

$$\int_1^2 dT \quad \text{ou} \quad \int_1^2 dV$$

on attend tout simplement

$$\int_1^2 dT = T_2 - T_1 \quad \text{ou} \quad \int_1^2 dV = V_2 - V_1$$

où, dans chacun des deux cas, les quantités à droite sont clairement définissables, avec une signification physique évidente. Chacune caractérise décrit (partiellement) l'état du gaz. Mathématiquement, dT et dV sont des différentielles (exactes). T et V sont des variables d'état.

Dans l'état 1, la température est T_1 et le volume est V_1 . De même dans l'état 2 avec$T_2\ et\ V_2$. Les quantitésT_1, V_1, $T_2\ et\ V_2$ ont toutes *individuellement* une signification physique claire.

Par contre, si nous rencontrons une expression comme $\int_1^2 dQ$, il est tout aussi évident qu'elle ne peut pas être égale à $Q_2 - Q_1$, ni l'une ni l'autre de ces deux quantités n'ayant de sens, ni l'une ni l'autre ne caractérisant un état du gaz, il est clair que Q n'est pas une variable d'état. Seule la quantité ΔQ a un sens physique. Il ne doit donc pas être possible de définir Q_2 ni Q_1, ce qui se manifeste mathématiquement par le fait que dQ n'est *pas* une différentielle, on ne doit donc pas utiliser ce symbole si on veut s'assurer d'éviter les erreurs. La seule quantité définie ici est $\Delta Q =$ la chaleur reçue. En ce sens l'objet *dQ* représente donc une *petite* quantité de chaleur *reçue* par le gaz et *non pas* un petit changement de chaleur *du* gaz, *la chaleur du gaz n'étant pas définie*. Ce qui est défini, c'est que des propriétés du gaz, comme la pression, la température, peuvent changer lorsque le gaz reçoit de la chaleur. Il devient alors raisonnable d'utiliser un autre symbole que celui de la différentielle pour signifier une petite quantité de chaleur. Selon les auteurs, on verra $\Delta Q = \delta Q$ ou parfois $đQ$ ou $d'Q$ ou $d * Q$ ou...

Égalité numérique vs égalité en nature

On pourra très bien lire occasionnellement une expression comme

$$dU = \delta Q$$

Cela signifie simplement que pour le processus étudié, la variation de U est égale *numériquement* à la variation de Q. dU demeure une différentielle (exacte) et δQ demeure une forme différentielle. Le signe d'égalité en sera un d'égalité numérique, pas d'espèce. Évidemment, l'égalité signifie également que les quantités U et Q sont physiquement mesurées avec les mêmes dimensions.

Compatibilités numériques

Imaginons un processus physique contrôlé par les variables d'état, x et y. Dans ce processus, on note qu'une quantité est échangée dont la valeur est donnée par

$$\delta Q = \underbrace{\left(6x^2y - xy^2\right)}_{g} dx + \underbrace{\left(3x^3 - 2x^2y\right)}_{h} dy$$

On vérifie directement que

$$\left.\begin{array}{l} \frac{\partial g}{\partial y} = 6x^2 - 2xy \\ \frac{\partial h}{\partial x} = x^2 - 6xy \end{array}\right\} \quad \text{différentes}$$

et δQ est véritablement une forme différentielle.

Un chercheur bien connu propose que la variation d'une variable d'état soit donnée par

$$dU = \frac{\delta Q}{x} = \underbrace{\left(6xy - y^2\right)}_{g} dx + \underbrace{\left(3x^2 - 2xy\right)}_{h} dy$$

On vérifie alors que

$$\left.\begin{array}{l} \frac{\partial g}{\partial y} = 6x - 2y \\ \frac{\partial h}{\partial x} = 6x - 2y \end{array}\right\} \quad \text{égales}$$

confirmant le choix *judicieux* de ce chercheur. Encore une fois, il ne s'agit pas de remettre en question la nature des quantités Q et U, mais clairement, la valeur numérique de la variation de la variable d'état U est égale à la valeur de la quantité de Q échangée divisée par x.

Le potentiel en mécanique

Imaginons un système physique constitué d'une particule de masse m. Une force, $\mathbf{F}$, agit sur elle de l'extérieur. La force n'est évidemment pas une variable d'état, sa valeur n'étant pas une caractéristique de la particule, mais de la façon dont l'environnement interagit avec la particule. Cette force fait un travail sur la particule, l'environnement échange de l'énergie avec la particule. Comme il s'agit d'un échange, nous n'attendons pas que cette énergie échangée soit variable d'état . Notons W cet échange. Nous savons en faire l'évaluation lorsque la particule passe d'un état 1 ($\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{v}_1$) à un état 2 ($\mathbf{r}_2$ et $\mathbf{v}_2$) en suivant une trajectoire C.

Rappelons que la position de cette particule, $\mathbf{r}$, sa vitesse, $\mathbf{v}$, son énergie cinétique, T, sont trois variables d'état, définissables en tout état de la particule. Le calcul de W donne

$$W_{12} = \int_{C:1}^{2} \mathbf{F} \cdot d\ell$$

où $d\ell$ est un déplacement (infinitésimal) le long de la trajectoire (voir figure A.7).

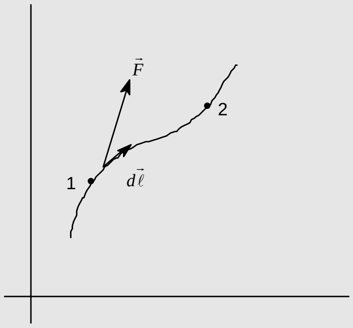


Figure A.7 ▲

Limitons-nous à deux dimensions d'espace (c'est suffisant pour l'exemple), où nous pouvons alors écrire

$$\mathbf{F} = \hat{\imath} F_x (x, y) + \hat{\jmath} F_y (x, y)$$

et $d\ell = \hat{\imath}dx + \hat{\jmath}dy$

Ainsi

$$W_{12} = \int_{C:1}^{2} \left(F_x (x, y)\, dx + F_y (x, y)\, dy\right)$$

Parce que W est un échange, nous n'attendons pas qu'il soit variable d'état, donc nous n'attendons pas que l'intégrant soit une différentielle, mais plutôt une forme différentielle et qu'ainsi le résultat de cette intégrale dépende de la trajectoire suivie par la particule (la force contrôle la trajectoire, mais des conditions initiales différentes mèneront à une trajectoire différente).

Qu'arrive-t-il alors lorsque la Nature nous *joue un tour* et choisit d'agir sur la particule avec une force dont l'expression mathématique est telle que l'intégrant *est* une différentielle ! ? Mathématiquement, les termes de l'intégrant satisfont alors

$$\frac{\partial F_x(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial F_x(x,y)}{\partial x}$$

et, mathématiquement toujours, il existe une fonction, disons $V(x,y)$, telle que

$$\begin{array}{c} \partial F_x(x,y) = -\frac{\partial V(x,y)}{\partial x} \\ \partial F_y(x,y) = -\frac{\partial V(x,y)}{\partial y} \end{array}$$

(le signe $-$ est purement conventionnel) et l'intégrale calculant le travail échangé devient alors

$$\begin{aligned} W_{12} &= -\int_{C:1}^{2} \left(\frac{\partial V(x,y)}{\partial x} dx + \frac{\partial V(x,y)}{\partial y} dy \right) \\ &= -\int_{C:1}^{2} dV(x,y) = V(1) - V(2) \end{aligned}$$

On voit que W est en fait V et qu'il est *devenu* variable d'état, sa valeur étant définissable en tout état de la particule, indépendamment de la trajectoire suivie entre ces états, l'intégrale entre les états 1 et 2 ci-dessus étant indépendante de cette trajectoire.

La réponse est que la Nature nous *fait un cadeau* et nous donne une nouvelle variable d'état qu'il ne nous reste plus qu'à intégrer dans la famille des variables d'état, ce que nous ferons sous le nom *d'énergie potentielle* . Son existence nous permet de définir l'énergie totale de la particule. Nous avons déjà l'énergie cinétique, T, variable d'état dont la valeur est additionnée de la quantité $+W_{12}$ lorsque la particule passe de l'état 1 à l'état 2 (le signe + pour que le travail transféré soit positif lorsque transféré de l'environnement vers la particule). Ainsi, passant de 1 à 2, l'énergie cinétique change comme

$$\begin{array}{l} T_2 - T_1 = W_{12} = V(1) - V(2) \\ \Rightarrow \quad T_2 + V(2) = T_1 + V(1) \end{array}$$

Nous voyons que la quantité $T+V$ ne change pas, ce qui nous permet de définir une variable qui est non seulement variable d'état, mais invariante en valeur et que nous noterons E

$$E = T + V$$

C'est un double cadeau : non seulement une nouvelle variable d'état, mais une constante du mouvement ! !

Complément : Ce type de force dérivant d'un potentiel fait partie d'une famille plus grande encore, appelée force de jauge. À notre échelle (macroscopique), toutes les forces identifiées dans la nature ont cette propriété, un véritable cadeau ! Aujourd'hui, nous allons jusqu'à poser un acte de foi (il n'y a pas d'autre mot) et nous énonçons que les seules forces agissant dans la nature sont de ce type, même aux échelle microscopiques où notre intuition ne joue plus. C'est dire notre confiance en Mère Nature.

La distribution binomiale, ses limites et quelques applications

Annexe B

B.1 La Distribution Binomiale

Dans l'étude des probabilités, nous serons particulièrement intéressés par la distribution binomiale. Le texte ci-dessous est essentiellement une traduction annotée de Reif : Fundamentals of Statistical and Thermal Physics dont nous reprenons l'ordre et des exemples.

En distribution binomiale, un élément clé réside dans le fait que chaque élément d'un ensemble a le choix entre **deux** possibilités. Les éléments dont il sera question seront identiques et indiscernables. Notons que lorsqu'on veut les compter, il est souvent pratique de considérer d'abord qu'ils sont discernables, quitte à corriger plus tard pour leur indiscernabilité.

La marche au hasard en 1-D et la distribution binomiale

Dans un espace à une dimension, un objet/particule fait des sauts, tous de longueur l, mais parfois à droite ($\rightarrow$) parfois à gauche ($\leftarrow$) de façon aléatoire. La probabilité de sauter à droite est notée p alors que la probabilité de sauter à gauche est notée $q = 1 - p$. Après N sauts, la particule a parcouru une distance nette (mesurée p/r à son point de départ) que l'on peut noter x où

$$x = m\,l \qquad \text{avec } -N \leqslant m \leqslant N.$$

La forme de cette expression est évidente. On veut calculer la probabilité que N sauts mènent à UNE valeur donnée de m ou de x et on la note $P_N(m)$.

Posons que n est le nombre de sauts à droite et n' le nombre de sauts à gauche. Clairement,

$$\begin{aligned} N &= n + n' \\ &\Downarrow \\ n' &= N - n \quad \text{et} \\ m &= n - n' = 2n - N \end{aligned}$$

donc x est positif à droite.

Pour un N donné, si on connaît n ou n',alors on connaît m . De plus, on voit ci-dessus que si N est pair (impair) , alors m est pair (impair) aussi.

Notre hypothèse de saut aléatoire signifie que la particule n'a pas de mémoire : un saut est indépendant des sauts antérieurs. La probabilité d'UNE séquence comportant n sauts à droite et n' sauts à gauche est, dans n'importe quel ordre de sauts,

$$\underbrace{p \cdot p \cdot p........p}_{n} \cdot \underbrace{q \cdot q \cdot q........q}_{n'} = p^n q^{n'}$$

Mais il y a plusieurs façons de compléter n sauts à droite et n' sauts à gauche. Ils mènent tous à la même valeur de m, donc de x .

Comptons ces possibilités. Dans un premier temps, on *identifie individuellement* les sauts en les plaçant dans une séquence. Pour la première position, on a le choix entre N sauts. Pour le deuxième, on a le choix entre les $(N-1)$ qui restent, ...etc. Au total, identifiés individuellement, nous avons

$$N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \ldots\ldots \cdot 1 = N! \text{ possibilités(identifiées).}$$

Mais ce raisonnement exige que nous fassions une correction. En effet, tous les sauts à droite sont identiques et indiscernables et de même pour ceux de la gauche. Par un raisonnement identique à celui ci-dessus, il y a $n\,!$ possibilités à droite qu'on ne peut discerner et $n'\,!$ à gauche qu'on ne peut discerner non plus. Au total, nous avons donc

$$\frac{N!}{n!\ n'!} = \frac{N!}{n!\ (N-n)!}$$

façons d'arranger N sauts, lorsqu'il y en a n à droite et $n' = N - n$ à gauche, sans respect pour l'ordre des sauts (indiscernables).

Notez que le même raisonnement prévaudra dans l'arrangement de N objets/particules indépendants dans deux *états* différents.

Revenons à notre problème de marche au hasard. La probabilité de sauter n fois à droite et n' fois à gauche, dans n'importe quel ordre, tous menant au même m , est

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!\ n'!}\, p^n q^{n'} = \frac{N!}{n!\ (N-n)!}\, p^n\, q^{N-n}$$

Par exemple, supposons que le nombre total de sauts est$N = 3$. La probabilité de finir à $x = 3\,l$ signifie $n = 3$ et $n' = 0$ donc

$$W_3(3) = \frac{3!}{3!\ 0!} p^3 = p^3$$

De fait, il n'y a qu'une seule façon d'y arriver : $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$.

La probabilité de finir à $x = l$ signifie $n = 2 \quad et \quad n' = 1$ et donc

$$W_3(2) = \frac{3!}{2!\ 1!} p^2 q = 3p^2 q$$

De fait, il y a trois façons d'y arriver :$\rightarrow\rightarrow\leftarrow$ ou $\rightarrow\leftarrow\rightarrow$ ou $\leftarrow\rightarrow\rightarrow$.

La fonction de probabilité ci-dessus s'appelle la fonction binomiale et, de façon générale

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!\ (N-n)!}\, p^n\, q^{N-n}$$

Le coefficient s'appelle le coefficient du binôme et se note souvent

$$C_N^n = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} = \frac{N!}{n!\ (N-n)!}.$$

Son nom vient de son apparition dans l'expansion du binôme $(p+q)^N$

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{N!}{n!\ (N-n)!}\, p^n\, q^{N-n} \quad .$$

Valeur moyenne et dispersion, définitions générales

Valeur moyenne

De façon générale, si une variable (souvent appelée variable aléatoire) , disons u , peut prendre M valeurs discrètes notées $u_1, u_2, \ldots u_M$, chacune avec une probabilité $P(u_1)$, $P(u_2), \ldots.$ $P(u_M)$, alors la valeur moyenne de u obtenue après avoir mesuré/observé un grand nombre ($>> M$) est notée $\bar{u}$ et est donnée par

$$\bar{u} = \frac{P(u_1)u_1 + P(u_2)u_2 + \ldots\ldots + P(u_M)u_M}{P(u_1) + P(u_2) + \ldots\ldots + P(u_M)} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{M} P(u_i)u_i}{\sum\limits_{i=1}^{M} P(u_i)}$$

C'est la définition habituelle de la moyenne, rien de nouveau ici. De plus, une mesure donne nécessairement un résultat et on s'attend donc à ce que

$$\sum_{i=1}^{M} P(u_i) = 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{u} = \sum_{i=1}^{M} P(u_i) u_i.$$

On peut définir la différence entre une mesure quelconque, u , et la valeur moyenne $\bar{u}$ par $\Delta u = u - \bar{u}$. La valeur moyenne de cette différence sur un grand nombre de mesures est

$$\overline{\Delta u} = \overline{(u - \bar{u})} = \bar{u} - \bar{u} \equiv 0.$$

Cette quantité s'appelle parfois le premier moment de la distribution (p/r à la valeur moyenne).

Dispersion

La quantité $\overline{\Delta u}$ est incapable de mesurer la dispersion des résultats parce qu'elle soustrait les résultats *à gauche* de la valeur moyenne de ceux *à droite*. Pour mesurer la dispersion des mesures p/r à la valeur moyenne, la première quantité significative est le second moment (le premier est$\bar{u}$) ou écart quadratique moyen, que nous appellerons simplement la *dispersion* et définirons

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta u)^2} &= \overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{(u^2 - 2u\bar{u} + \bar{u}^2)} = \overline{u^2} - 2\bar{u}^2 + \bar{u}^2 = \overline{u^2} - \bar{u}^2 \\ &= \sum_{i=1}^{M} P(u_i)(u_i - \bar{u})^2\end{aligned}$$

également

Les contributions à cette quantité, contrairement à la précédente, ne changent pas de signe de part et d'autre de$\bar{u}$, elles s'additionnent, un peu comme dans le calcul d'un moment d'inertie et alors, on a toujours $\overline{(\Delta u)^2} \geqslant 0$.

Valeur moyenne et dispersion en distribution binomiale

Appliquons les définitions générales ci-dessus à la distribution binomiale

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!\,n'!} p^n q^{n'} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

On vérifie d'abord facilement que la somme des probabilités sur toutes les possibilités donne bien le nombre 1,

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{N} W_N(n) &= \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!\ (N-n)!} p^n\, q^{N-n} = (p+q)^N \\ &= 1 \text{ parce que, par définition, } p + q = 1\end{aligned}$$

La valeur moyenne de n est définie par

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{N} W_N(n) n = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!\ (N-n)!} n\, p^n\, q^{N-n}$$

La seule différence avec la ligne au dessus est le facteur n additionnel dans la somme. On note que $np^n = p\frac{\partial}{\partial p} p^n$ que l'on remplace ci-dessus, ce qui donne

$$\begin{aligned}\bar{n} &= p\frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!\ (N-n)!} p^n\, q^{N-n} = p\frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \\ &= Np(p+q)^{N-1} = Np\end{aligned}$$

ce qui est suffisamment évident pour avoir été deviné dès le début sans calcul. Sans surprise, pour n' on obtient $\overline{n'} = Nq$ et de ce fait $\bar{n} + \overline{n'} = N(p+q) = N$, sans surprise !

Puisque

$$x = l(n - n') \quad \Rightarrow \quad \bar{x} = l\left(\bar{n} - \overline{n'}\right) = Nl(p-q)$$

on voit que si $p = q$, le déplacement moyen est nul, ce qui est raisonnable.

Calculons maintenant la dispersion dans une distribution binomiale

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2$$

où nous savons déjà que $\bar{n}^2 = N^2 p^2$. Il reste à calculer

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!\ (N-n)!} n^2\, p^n\, q^{N-n}$$

On note, ici encore, que

$$n^2 p^n = p\frac{\partial}{\partial p} p\frac{\partial}{\partial p} p^n = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 p^n.$$

On obtient alors, après le calcul simple

$$\begin{aligned}
\overline{n^2} &= \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^N = Np + N^2p^2 - Np^2 \\
&\Downarrow \\
\overline{(\Delta n)^2} &= Np - Np^2 = Np(1-p) = Npq
\end{aligned}$$

Évidemment, cette quantité est quadratique. Une mesure linéaire de la dispersion est donnée par la racine carrée $\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}$ que Reif note $\Delta^* n$ et qui est $\Delta^* n = \sqrt{Npq}\ \sim\ N^{1/2}$

Exemple

Nous reprenons l'exemple de Reif de sauts droite/gauche. Ici 20 sauts sont considérés, ce qui est beaucoup plus que les deux possibilités. Pour rester le plus général possible, posons que $p = 0,6$ et $q = 0,4$. Clairement nous aurons, selon les formules simples ci-dessus,

$$\bar{n} = 12, \quad \overline{n'} = 8, \quad \bar{x} = 4l \quad \text{et} \quad \overline{(\Delta n)^2} = 4,8 \quad \Rightarrow \quad \Delta^* n \approx 2,2$$

On peut tracer les valeurs de $W(n)$ en fonction de n . Ce graphe est discret, évidemment, W n'étant défini que pour les valeurs discrètes de n entre 0 et 20, les valeurs minimale et maximale possibles pour n (voir figure B.1).

La distribution est symétrique p/r à la valeur moyenne qui est *ici* la valeur centrale.

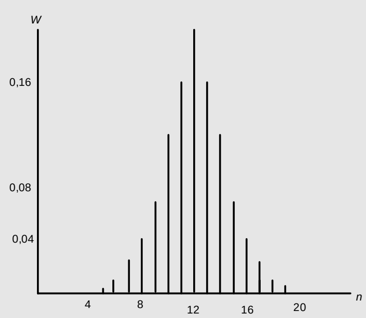


Figure B.1 ▲

B.2 Limite de la distribution binomiale pour N très grand

Pour N très grand, $W_N(n)$exhibera un fort maximum très centré sur$\bar{n}$, avec une rapide décroissance de part et d'autre du maximum. Il s'avérera raisonnable, dans beaucoup d'applications, de s'en tenir à cette région. Dans la région du maximum,

$$|W(n+1) - W(n)| \ \ << \ \ W(n)$$

et il devient raisonnable de passer à une description où n est vu comme continu et où la position du maximum de W est définie par

$$\frac{dW(n)}{dn} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d}{dn} \ln W(n) = 0$$

On aura noté que nous avons laissé tomber l'indice inférieur, N, de W , simplement pour alléger la notation.

La dernière de ces équations permet d'alléger le problème dans les cas où nous faisons des calculs et lorsque nous faisons des expansions. Comprenons que dans beaucoup de cas que nous étudierons,$N \geqslant 10^{23}$. Illustrons le problème par un exemple emprunté à Reif. Si y est très petit, alors on se sent justifié de faire l'expansion suivante

$$f(y) = (1+y)$$

Même pour y très petit, si N est très très grand, alors cette expansion peut devenir instable et même *diverger*, dépendant de la façon de calculer (!), surtout dans une évaluation

numérique, à cause des puissances de N. Par contre, si on a pris la précaution d'étudier le $\log f$ naturel, noté souvent $\ln f$, alors

$$\ln f(y) = -N\ln(1+y) \approx -N\left(y - \frac{y^2}{2} + ...\right)$$

où l'expansion n'implique pas de puissances de N et de ce fait, convergera beaucoup plus facilement. Ci-dessus, en particulier, la série nous donne

$$f = e^{-N\left(y-y^2/2+.....\right)}$$

Nous retournons à notre fonction de distribution binomiale que nous étudions autour du maximum. Formellement d'abord et utilisant les symboles

$$\eta = n - \bar{n} \quad et \quad B_k = \frac{d^k}{dn^k}\ln W\ (n)|_{\bar{n}}$$

nous aurons

$$\ln W(n) \approx \ln W(\bar{n}) + B_1\eta + \frac{1}{2}B_2\eta^2 + \frac{1}{6}B_3\eta^3 + ...$$

Il est également clair que $B_1 = 0$, puisque c'est l'équation qui définit le maximum. Il est aussi très clair que B_2 est négatif puisque la fonction décroît de chaque côté du maximum, donc

$$B_2 = -|B_2|$$

Ramassant le tout, nous obtenons comme limite pour la distribution binomiale,

$$W(n) \approx \bar{W}e^{-\frac{1}{2}|B_2|\eta^2+\ \frac{1}{6}B_3\eta^3+.....} = \bar{W}e^{-\frac{1}{2}|B_2|\eta^2}e^{\frac{1}{6}B_3\eta^3}.......$$

Gardant η suffisamment petit, les facteurs d'ordre supérieur dans la dernière expression sont essentiellement $e^0 = 1$. La variation est alors exprimée par le premier facteur et

$$W(n) \approx \bar{W}e^{-\frac{1}{2}|B_2|\eta^2}$$

On dit de cette fonction qu'elle est gaussienne. Elle constitue la limite de la distribution binomiale lorsque N est très grand et qu'on ne s'écarte pas trop du maximum de la distribution. En fait, l'usage de cette limite gaussienne facilite tellement les calculs qu'on l'utilise souvent à la place de l'autre. Il est également remarquable que cette même gaussienne apparaisse comme la limite de plusieurs distributions.

Retournons à une étude plus détaillée de la limite continue de notre distribution binomiale pour expliquer ce résultat formel. Nous avons

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}$$

Alors

$$\ln W(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n\ln p + (N-n)\ln q$$

Lorsque n est très grand, lui aussi, alors $\ln n!$ est essentiellement continu puisque

$$\ln(n+1) \sim \ln(n)$$

et dans ce cas

$$\frac{d\ln n!}{dn} \approx \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{(n+1)-n} = \ln\left[\frac{(n+1)!}{n!}\right] = \ln(n+1)$$

et si $n >> 1$, alors $n+1 \sim n$ et alors

$$\frac{d\ln n!}{dn} \approx \ln n.$$

Utilisant cette approximation pour tout très grand argument, on définit l'extremum de la

distribution, et donc $\bar{n}$, par $\frac{d\ln[W(n)]}{dn}$

$$\begin{aligned}
\left.\frac{d\ln\left[W(n)\right]}{dn}\right|_{\bar{n}} &= -\ln\bar{n}+\ln(N-\bar{n})+\ln p-\ln q=0\\
&= \ln\left[\frac{(N-\bar{n})p}{\bar{n}q}\right]=0\\
&\Downarrow\\
\frac{(N-\bar{n})p}{\bar{n}q} &= 1\\
&\Downarrow\\
(N-\bar{n})p &= \bar{n}q=\bar{n}(1-p)\\
&\quad\therefore\quad \bar{n}=Np
\end{aligned}$$

un résultat évidemment déjà connu.

Intuitivement, le coefficient B_2 contrôle la dispersion de la distribution. On le calcule assez facilement à l'aide des formules générales ci-dessus

$$B_2=\left.\frac{d^2}{dn^2}\ln W\right|_{\bar{n}}=-\frac{1}{Npq}\text{ (négatif comme prévu)}$$

On calcule presqu'aussi facilement que

$$B_3=\frac{\left|q^2-p^2\right|}{N^2p^2q^2}<\frac{1}{N^2p^2q^2}.$$

Pour N grand, il est évident que la limite gaussienne est satisfaite tant que $B_3\eta << B_2$, ce qui peut rester vrai sur une bonne plage de valeurs de η , suffisamment pour toute la région d'intérêt puisque la distribution est relativement étroite. C'est précisément ce que dit la condition.

B.3 La distribution Gaussienne

On l'a vue apparaître ci-dessus comme la limite/approximation de la distribution binomiale lorsque $N\to 8$ et en considérant que $n\sim$ continu. En fait, elle constitue une limite valable pour plusieurs distributions, en plus d'avoir son existence propre.

Nous voulons insister plus ici sur le caractère **continu**. À priori anodin, ce passage du discret au continu nous oblige à des ajustements conceptuels qui vont se répercuter dans le vocabulaire. Avant d'en arriver là, jetons un coup d'oeil sur la partie mathématique, à partir de la limite gaussienne de la binomiale. Ainsi, il n'y aura pas de hiatus dans notre évolution. Nous avions

$$W(n)=\bar{W}e^{-|B_2|(n-\bar{n})^2/2}\qquad\text{avec}\qquad |B_2|=\frac{1}{Npq}$$

où n est maintenant continu. Ce qui était précédemment

$$\sum_{n=0}^{N}W_N(n)=1$$

garantissant que quelque chose se passe, devient

$$\begin{aligned}
\bar{W}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|B_2|(n-\bar{n})^2/2}dn &= 1 \equiv \bar{W}\sqrt{\frac{2\pi}{|B_2|}} \\
&\Downarrow \\
\bar{W} &= \sqrt{\frac{|B_2|}{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} \\
&\Downarrow \\
W(n) &= [2\pi Npq]^{-\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-(n-\bar{n})^2}{2Npq}\right] \\
&= \left[2\pi\overline{(\Delta n)^2}\right]^{-\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-(n-\bar{n})^2}{2\overline{(\Delta n)^2}}\right]
\end{aligned}$$

de telle sorte que l'expression discrète ci-dessus, qui donne la conservation de la probabilité

$$\sum_{n=0}^{N} W_N(n) = 1$$

devient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(n)dn = 1$$

Clairement, il y a abus de langage. Si $W_N(n)$ dans la première de ces équations, est une probabilité, il est évident que le $W(n)$ n'en est pas une. Même l'analyse dimensionnelle nous le dit, c'est $W(n)dn$ qui est une probabilité. Puisque dn peut avoir des dimensions (les mêmes que n), il est clair que $W(n)$ a les dimensions de $(dn)^{-1}$, donc de $(n)^{-1}$, afin que le produit $W(n)dn$ ait les dimensions d'une probabilité, c'est-à-dire qu'il n'ait PAS de dimensions. En effet, ça n'a pas de sens de dire que $W(n)$ est la probabilité d'avoir n . Cela signifierait que n soit définit avec une exactitude absolue avec un nombre infini de décimale. Certainement, une telle probabilité est essentiellement nulle. Ce qui a du sens, c'est de parler de la probabilité d'avoir entre n et $n + dn$, avec dn aussi petit que vous voudrez, mais *fini* ; cette probabilité est donnée par $W(n)dn$. On voit sur la figure ci-contre, d'ailleurs, que la probabilité totale, qui est égale à 1, est géométriquement la *surface* sous la courbe. $W(n)$ n'est que la *hauteur* entre l'axe horizontal et la courbe, une telle ligne n'a pas de surface, ce qui a une surface, c'est $W(n)dn$.

On voit donc que la géométrie et le raisonnable se rejoignent si on cesse de parler de $W(n)$ comme d'une probabilité. Puisque la dimension de cette quantité est celle de l'inverse de n , il est raisonnable de l'appeler une densité de probabilité. C'est l'intégrale de cette densité qui donne une probabilité $W(n)$ (voir figure B.2).

L'introduction de ce nouveau concept est rendu inévitable par le passage du discret au continu. Lorsque la ou les variables aléatoires sont continues, nous avons toujours une densité de probabilité, quelque soit le champ d'application ou d'utilisation (voir figure B.3).

Un symbole largement utilisé pour $\overline{\Delta(n)^2}$ est σ^2. De plus, comme la variable aléatoire est continue, il vaut mieux utiliser une variable notée x que nous sommes plus habitués à voir comme étant continue. Aussi, dans le continu, nous n'avons plus une probabilité, mais une *densité de probabilité* ; nous utiliserons donc plutôt le symbole $\wp(x)$. Nous aurons donc

$$\wp(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}$$

où x_0 donne le lieu du maximum de $\wp(x)$. (Sur la figure, $x_0 = 0$). Comme nous avons

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \wp(x)\, dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{--\infty}^{+\infty} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2} dx = 1$$

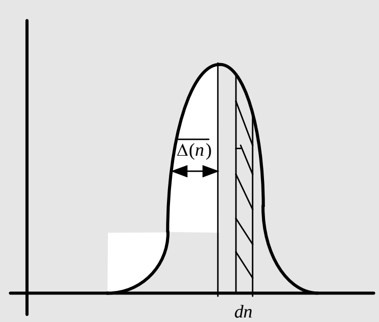


Figure B.2 ▲

c'est une simple translation sur un axe infini qui nous permet d'écrire $y = x - x_0$, ainsi

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{--\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2\sigma^2}dy = 1$$

ce qui revient à définir l'origine de l'axe y comme étant à x_0.

Évidemment, on calcule trivialement

$$\bar{y} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{--\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2\sigma^2}y\,dy \equiv 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{x} = x_0$$

$$\begin{aligned}\overline{\Delta(y)^2} &= \overline{y^2} - \bar{y}^2 = \overline{y^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{--\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2\sigma^2}y^2\,dy \equiv \sigma^2.\end{aligned}$$

On appelle souvent σ la déviation standard.

Les intégrales impliquant la distribution gaussienne font généralement appel à la fonction dite *fonction d'erreur* et dont les tables de valeur sont largement disponibles

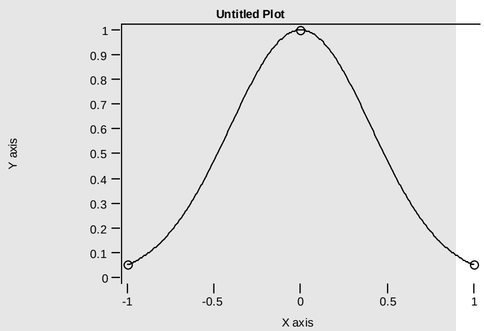


Figure B.3 ▲

$$\operatorname{erf}(x) = \int_0^x e^{-t^2}dt$$

B.4 Autres limites de la distribution binomiale

L'approximation gaussienne est valide pour N très grand et lorsqu'on ne s'éloigne pas trop (en principe) de la valeur moyenne. Il y a des cas spéciaux où des approximations plus *simples* sont possibles. Nous en étudions un exemple classique ci-dessous, c'est la distribution de Poisson. Son domaine de validité est le suivant.

Supposons une situation où la probabilité élémentaire p soit beaucoup plus petite que 1 et qu'on s'intéresse à des valeurs de n beaucoup plus petites que N . De fait, lorsque $n \longrightarrow N$, la quantité p^n deviendra négligemment petite du fait de la petitesse de p et alors, $W(n)$ deviendra aussi négligeable. En fait, $W(n)$ n'aura de valeur appréciable que pour $n << N$. Plusieurs approximations sont alors possibles. Nous nous concentrons sur l'une d'entre elles.

Pour p petit, on peut faire l'expansion de Taylor de $\ln(1-p)$ autour de $p = 0$, puisque ce point est un point régulier de cette fonction, $\ln(1-p)|_{p=0} = 0$. On aura

$$\ln(1-p) = \ln(1) + p\,\frac{d}{dp}\ln(1-p)\bigg|_{p=0} + ... = 0 - p + O(p^2) \approx -p$$

On peut alors démontrer que $(1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}$ de la façon suivante :

$$\text{Si}\quad f(p) = (1-p)^{N-n} \quad \Rightarrow \quad \ln f(p) = (N-n)\ln(1-p)$$
$$\Rightarrow \ln f(p) \approx -(N-n)p \approx -Np \quad si\ n << N$$

De plus, appelons $g = \frac{N!}{(N-n)!}$ un facteur bien connu dans la distribution binomiale. Alors

$$\begin{aligned}\ln g &= \ln N! - \ln(N-n)! \\ &\approx N\ln N - N - (N-n)\ln(N-n) + (N-n)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln g &\approx N\ln N - N - N\ln(N-n) + n\ln(N-n) + N + O(n) \\ &\approx n\ln(N-n) \approx n\ln N = \ln N^n\end{aligned}$$

Les dernières approximations reposent sur le fait que ln est une fonction très faiblement croissante pour un argument élevé.

Ainsi donc, par l'antilog

$$g \approx N^n$$

Il est temps de remettre tous ces facteurs approximatifs dans la formule de la distribution

binomiale

$$\begin{aligned} W_N(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \underset{\text{approx}}{\longrightarrow} \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np} \\ &\approx \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad \text{où } \lambda = Np \end{aligned}$$

Cette dernière expression est la distribution de Poisson

$$W_N^P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

On vérifie que la probabilité totale est préservée par

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{N} W_N^P(n) &= e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} \\ &\approx e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-\lambda} e^{+\lambda} = 1 \end{aligned}$$

où l'extension de la somme jusqu'à l'8 est justifiée par le fait que les termes ajoutés sont négligemment petits. On calcule facilement la moyenne et la dispersion

$$\begin{aligned} \bar{n} &= e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} n = e^{-\lambda} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} \\ &= e^{-\lambda} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{+\lambda} = \lambda = Np \end{aligned}$$

D'autre part

$$\overline{\Delta(n)^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \overline{n^2} - \lambda^2$$

où

$$\begin{aligned} \overline{n^2} &= e^{-\lambda} \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} = \lambda + \lambda^2 \\ & \Downarrow \\ \overline{\Delta(n)^2} &= \lambda + \lambda^2 - \lambda^2 = \lambda = Np \end{aligned}$$

La (dispersion)^2 est égale à la moyenne qui est elle-même proportionnelle à N lui-même et donc la dispersion est $\sim N^{1/2}$.

Remarque 15.3

On note le retour fréquent ou commun à plusieurs distributions que la valeur moyenne est $\sim N$ alors que la dispersion, qui est la largeur de la distribution autour de cette valeur moyenne est $\sim N^{1/2}$. Pour N élevé, la valeur moyenne est donc beaucoup plus grande que la dispersion. Typiquement, nous travaillons avec des gaz contenant de l'ordre de 10^{24} particules. Ainsi, les quantités thermodynamiques, comme l'énergie U, sont identifiées à des valeurs moyenne sur l'ensemble et nous aurions donc $U \sim 10^{24}$ et $\Delta U \sim 10^{12}$. Cela signifie que la valeur de U s'étale efficacement entre$10^{24} \pm 10^{12}$. Il est clair que les fluctuations autour de la valeur moyenne sont essentiellement négligeables face à la valeur moyenne elle-même. C'est ce qui fait la stabilité des états thermodynamiques puisque $10^{24} >>> 10^{12}$ et que si U est mesurable à notre échelle, les fluctuations ΔU demeurent généralement non mesurables. C'est l'avantage de la loi des grands nombres et ce qui rend possible une théorie aussi simple que la thermodynamique pour décrire des systèmes a priori aussi compliqués.

Unités SI

Annexe C

Les lettres SI désignent le Système International d'unités. Il s'agit d'un système d'unités cohérentes approuvés internationalement qui est en usage dans plusieurs pays et utilisé de façon systématique pour les ouvrages scientifiques et techniques. Le système SI, basé sur les unités MKS, replace les systèmes CGS et f.p.s. (Système Impérial). On peut diviser les unités SI en trois groupes : le unités de base, supplémentaires et dérivées. Il y a sept unités de base qui sont dimensionnellement indépendantes.

Unités de base SI		
Quantité Physique	Nom	Symbole
longueur	mètre	m
masse	kilogramme	kg
temps	seconde	s
courant électrique	ampère	A
température	kelvin	K
quantité de matiére	mole	mol
intensité lumineuse	candela	cd

Unités supplémentaires SI		
Quantité Physique	Nom	Symbole
angle plan	radian	rad
angle solide	stéradian	sr

Unités dérivées SI			
Quantité Physique	Nom	Symbole	Unités SI
fréquence	hertz	Hz	s^{-1}
énergie	joule	J	$N \cdot m$
force	newton	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$
puissance	watt	W	$J \cdot s^{-1}$
pression	pascal	Pa	$N \cdot m^{-2}$
charge électrique	coulomb	C	$A \cdot s$
différence de potentiel électrique	volt	V	$W \cdot A^{-1}$
résistance électrique	ohm	Ω	$V \cdot A^{-1}$
conductance électrique	siemens	S	$A \cdot V^{-1}$
capacité électrique	farad	F	$C \cdot V^{-1}$
flux magnétique	weber	Wb	$V \cdot s$
inductance	henry	H	$Wb \cdot A^{-1}$
induction magnétique	tesla	T	$Wb \cdot m^{-2}$
flux lumineux	lumen	lm	$cd \cdot sr$
illumination	lux	lx	$lm \cdot m^{-2}$
activité	bequerel	Bq	s^{-1}
dose absorbée	gray	Gy	$J \cdot kg^{-1}$
dose équivalente	sievert	Sv	$J \cdot kg^{-1}$

Les unités SI sont étendues grâce à des préfixes qui désignent les multiples ou fractions décimales des unités.

Préfixes utilisés avec unités SI					
Facteur	Préfixe	Symbole	Facteur	Préfixe	Symbole
10	déca-	da	10^{-1}	déci-	d
10^2	hecto-	h	10^{-2}	centi-	c
10^3	kilo-	k	10^{-3}	milli-	m
10^6	méga-	M	10^{-6}	micro-	μ
10^9	giga-	G	10^{-9}	nano-	n
10^{12}	tera-	T	10^{-12}	pico-	p
10^{15}	peta-	P	10^{-15}	femto-	f
10^{18}	exa-	E	10^{-18}	atto-	a

Facteurs de conversion

	Pour convertir de	*en*	*Multiplier par*
Activité	curie	becquerel	3.7×10^{10}
Aire	acre	m^2	4046.873
Énergie	B.T.U.	joule	1055.056
	kilocalorie	joule	4186
	erg	joule	1.0×10^{-7}
	électron volt	joule	1.60219×10^{-19}
Force	dyne	newton	.00001
	livre	newton	4.44822
Luminosité	pied chandelle	lux	10.76391
	phot	lux	10000.0
Longueur	ångström	mètre	1.0×10^{-10}
	pied	mètre	.3048
	pouce	mètre	.0254
	mile	mètre	1609.344
Flux magnétique	maxwell	weber	1.0×10^{-8}
Champ magnétique	gauss	tesla	1.0×10^{-4}
Masse	u.m.a.	kilogramme	1.66054×10^{-27}
	u.m.a.	MeV	931.4868
Angle plan	degré	radian	1.745329×10^{-2}
	minute	radian	2.908882×10^{-4}
	seconde	radian	4.848137×10^{-6}
Puissance	horsepower	watt	745.69987
Pression	atmosphère	pascal	101 325
	bar	pascal	1.0×10^5
	torr	pascal	133.322
Température	Celsius	kelvin	$T_K = T_C + 273.15$
	Fahrenheit	Celsius	$T_F = (T_C - 32)/1.8$
	Fahrenheit	kelvin	$T_K = (T_F + 459.67)/1.8$
Temps	an	seconde	3.153600×10^7
	jour	seconde	86400
	heure	seconde	3600
	minute	seconde	60
Volume	gallon	m^3	3.785412×10^{-3}
	litre	m^3	1.0×10^{-3}
	pinte	m^3	9.463529×10^{-4}

Constantes fondamentales en physique

Annexe D

Constantes universelles

Quantité	Symbole	Valeur
Vitesse de la lumière (vide)	c	$2.99792458 \times 10^{8} \mathrm{ms}^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$1.25664 \times 10^{-6} \mathrm{NA}^{-2}$
Permittivité du vide $(1/\mu_0 c^2)$	ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12} \mathrm{Fm}^{-1}$
Constante gravitationnelle	G, κ	$6.67259 \times 10^{-11} \mathrm{m}^3\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{s}^{-2}$
Constante de Planck	h	$6.6260755 \times 10^{-34} \mathrm{Js}$
en électron volts		$4.135669 \times 10^{-15} \mathrm{eVs}$
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.05457266 \times 10^{-34} \mathrm{Js}$
en électron volts		$6.5821220 \times 10^{-16} \mathrm{eVs}$
Masse de Planck $((\hbar c/G)^{\frac{1}{2}})$	m_P	$2.17671 \times 10^{-8} \mathrm{kg}$
Longueur de Planck $((\hbar G/c^3)^{\frac{1}{2}})$	l_P	$1.61605 \times 10^{-35} \mathrm{m}$
Temps de Planck $((\hbar G/c^5)^{\frac{1}{2}})$	t_P	$5.39056 \times 10^{-44} \mathrm{s}$

Constantes électromagnétiques

Quantité	Symbole	Valeur
Charge de l'électron	e	$1.60217733 \times 10^{-19} \mathrm{C}$
Rapport e sur h	e/h	$2.41798836 \times 10^{14} \mathrm{AJ}^{-1}$
Quantum de flux magnétique $(h/2e)$	Φ_0	$2.06783461 \times 10^{-15} \mathrm{Wb}$
Ratio fréquence-voltage Josephson	$2e/h$	$4.8359767 \times 10^{14} \mathrm{HzV}^{-1}$
Conductance Hall quantique	e^2/h	$3.87404614 \times 10^{-5} \mathrm{S}$
Résistance Hall quantique $(\mu_0 c/2\alpha_{em})$	R_H	25812.8056Ω
Magnéton de Bohr	μ_B	$9.2740154 \times 10^{-24} \mathrm{JT}^{-1}$
en électron volts		$5.78838263 \times 10^{-5} \mathrm{eVT}^{-1}$
Magnéton nucléaire (1 nm)	μ_N	$5.0507866 \times 10^{-27} \mathrm{JT}^{-1}$
en électron volts		$3.15245166 \times 10^{-8} \mathrm{eVT}^{-1}$

Constantes astronomiques

Constantes fondamentales en physique

Quantité	Symbole	Valeur
Masse du Soleil	$M_\odot$	1.98843×10^{30} kg
Rayon du Soleil	$R_\odot$	6.9599×10^{8}m
Masse de la Terre	$M_\oplus$	5.97223×10^{24} kg
Rayon de la Terre (équateur)	$R_\oplus$	6.378164×10^{6}m
Rayon de la Terre (pôle)		6.356×10^{6}m
Masse de la Lune		7.349×10^{22} kg
Rayon de l'orbite lunaire		3.844×10^{8}m
Pression atmosphérique standard		101325 Pa $(\mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^{-2})$

Constantes atomiques

Quantité	Symbole	Valeur
Structure fine ($\mu_0 ce^2/2h$)	α_{em}	$7.29735308 \times 10^{-3}$
	α_{em}^{-1}	137.0359895
Constante de Rydberg	R_∞	$1.0973731534 \times 10^{7}\mathrm{m}^{-1}$
en hertz		$3.2898419499 \times 10^{15}\mathrm{Hz}$
en joules		$2.1798741 \times 10^{-18}\mathrm{J}$
en électron volts		13.6056981eV
Rayon de Bohr ($\alpha_{em}/4\pi R_\infty$)	a_0	$0.529177249 \times 10^{-10}\mathrm{m}$
Énergie de Hartree	E_h	$4.3597482 \times 10^{-18}\mathrm{J}$
en électron volts		27.2113961eV
Quantum de circulation	$h/2m_e$	$3.63694807 \times 10^{-4}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$
	h/m_e	$7.27389614 \times 10^{-4}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$

Constantes physico-chimiques

Quantité	Symbole	Valeur
Nombre d'Avogadro	N_A	$6.0221367 \times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro		$10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$
Unité de masse atomique ($\frac{1}{12}m(^{12}C)$)	m_u	$1.6605402 \times 10^{-27}\mathrm{kg}$
en électron volts ($m_u c^2/\{e\}$)		931.49432MeV
Constante de Faraday	F	$96485.309\mathrm{Cmol}^{-1}$
Constante de Planck molaire	$N_A h$	$3.99031323 \times 10^{-10}\mathrm{Jsmol}^{-1}$
	$N_A hc$	$0.11962658\mathrm{Jmmol}^{-1}$
Constant des gaz	R	$8.314510\mathrm{Jmol}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1.380658 \times 10^{-23}\mathrm{JK}^{-1}$
en électron volts		$8.617385 \times 10^{-5}\mathrm{eVK}^{-1}$
en hertz		$2.083674 \times 10^{10}\mathrm{HzK}^{-1}$
Volume molaire (gaz parfait)[a]	V_m	$22.41410\mathrm{Lmol}^{-1}$
Constante de Loschmidt[b]	n_0	$2.686763 \times 10^{25}\mathrm{m}^{-3}$
Constante de Loschmidt[c]	V_m	$22.71108\mathrm{Lmol}^{-1}$
Constante de Sackur-Tetrode[d]	S_0/R	-1.151693
Constante de Sackur-Tetrode[e]		-1.164856
Constante de Stefan-Boltzmann	σ	$5.67051 \times 10^{-8}\mathrm{Wm}^{-2}\mathrm{K}^{-4}$
Constante de radiation primaire	c_1	$3.7417749 \times 10^{-16}\mathrm{Wm}^2$
Constante de radiation secondaire	c_2	0.01438769mK
Constante de Wien	b	$2.897756 \times 10^{-3}\mathrm{mK}$
Constante de Coulomb	k_0	$8.98755 \times 10^{9}\mathrm{Nm}^2\mathrm{C}^{-2}$
Constante de perméabilité	$\mu_0/4\pi$	$10^{-7}\mathrm{TmA}^{-1}$

[a] $T = 273.15\mathrm{K}$, $p = 101325\mathrm{Pa}$
[b] $T = 273.15\mathrm{K}$, $p = 101325\mathrm{Pa}$
[c] $T = 273.15\mathrm{K}$, $p = 100\mathrm{kPa}$
[d] $p_0 = 100\mathrm{kPa}$
[e] $p_0 = 101325\mathrm{Pa}$

Systèmes de coordonnées

Annexe E

E.1 Coordonnées cartésiennes

Les vecteurs unitaires d'un système de coordonnées cartésiennes $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ ont les propriétés suivantes

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_y &= \mathbf{e}_z \\ \mathbf{e}_y \times \mathbf{e}_z &= \mathbf{e}_x \\ \mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_x &= \mathbf{e}_y. \end{aligned} \tag{E.1}$$

Un vecteur $\mathbf{A}$ dans ce système de coordonnées s'exprime souvent sous la forme de ses composantes $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$ ce qui représente la somme vectorielle

$$\mathbf{A} = \mathbf{e}_x A_x + \mathbf{e}_y A_y + \mathbf{e}_z A_z. \tag{E.2}$$

Les éléments de longueur, $d\mathbf{l} = (dx, dy, dz)$, de surface, (ds_x, ds_y, ds_z) , et de volume, dv, sont respectivement

$$d\mathbf{l} = \mathbf{e}_x dx + \mathbf{e}_y dy + \mathbf{e}_z dz \tag{E.3}$$

$$\begin{aligned} ds_x &= dydz \\ ds_y &= dxdz \\ ds_z &= dxdy \end{aligned} \tag{E.4}$$

$$dv = dxdydz. \tag{E.5}$$

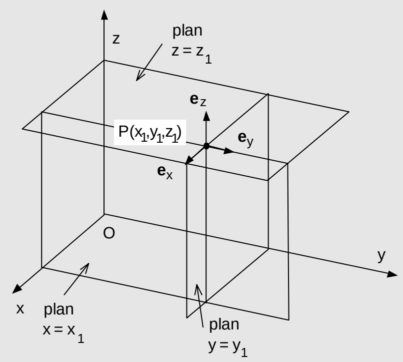


Figure E.1 ▲

Remarque 15.4 *Dans la littérature, les vecteurs unitaires $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ s'écrivent aussi souvent sous les formes variées*

$$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k} \quad ou \quad \vec{x}, \vec{y}, \vec{z} \quad ou \quad \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}} \quad ou \quad \hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y, \hat{\mathbf{e}}_z.$$

Opérateurs différentiels :

Posons des fonctions scalaires et vectorielles

$$\begin{aligned} U &\equiv U(x, y, z) \\ \mathbf{A} &\equiv A_x \mathbf{e}_x + A_y \mathbf{e}_y + A_z \mathbf{e}_z \\ A_x &\equiv A_x(x, y, z) \\ A_y &\equiv A_y(x, y, z) \\ A_z &\equiv A_z(x, y, z) \end{aligned}$$

Gradient :

$$\nabla U = \frac{\partial U}{\partial x}\mathbf{e}_x + \frac{\partial U}{\partial y}\mathbf{e}_y + \frac{\partial U}{\partial z}\mathbf{e}_z$$

Laplacien :

$$\Delta U = \nabla^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$

Divergence :

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

Rotationel :

$$\nabla \times \mathbf{A} = \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}\right)\mathbf{e}_x + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\mathbf{e}_y + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right)\mathbf{e}_z.$$

E.2 Coordonnées cylindriques

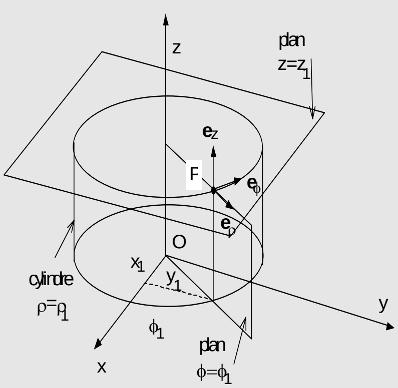


Figure E.2 ▲

Les vecteurs unitaires d'un système de coordonnées cylindriques $\mathbf{e}_\rho, \mathbf{e}_\phi, \mathbf{e}_z$ ont les propriétés suivantes

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_\rho \times \mathbf{e}_\phi &= \mathbf{e}_z \\ \mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_z &= \mathbf{e}_\rho \\ \mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_\rho &= \mathbf{e}_\phi. \end{aligned} \tag{E.6}$$

Un vecteur $\mathbf{A}$ dans ce système de coordonnées s'exprime souvent sous la forme de ses composantes $\mathbf{A} = (A_\rho, A_\phi, A_z)$ ce qui représente la somme vectorielle

$$\mathbf{A} = \mathbf{e}_\rho A_\rho + \mathbf{e}_\phi A_\phi + \mathbf{e}_z A_z. \tag{E.7}$$

Les éléments de longueur, $d\mathbf{l} = (d\rho, rd\phi, dz)$, de surface, (ds_ρ, ds_ϕ, ds_z) , et de volume, dv, sont respectivement

$$d\mathbf{l} = \mathbf{e}_\rho d\rho + \mathbf{e}_\phi r d\phi + \mathbf{e}_z dz \tag{E.8}$$

$$\begin{aligned} ds_\rho &= \rho d\phi dz \\ ds_\phi &= d\rho dz \\ ds_z &= \rho d\rho d\phi \end{aligned} \tag{E.9}$$

$$dv = \rho d\rho d\phi dz. \tag{E.10}$$

Les relations de transformations de coordonnées cylindriques à coordonnées cartésiennes sont les suivantes :

$$\begin{aligned} x &= \rho\cos\phi \\ y &= \rho\sin\phi \\ z &= z \end{aligned} \tag{E.11}$$

et inversement

$$\begin{aligned} \rho &= \sqrt{x^2+y^2} \\ \phi &= \arctan\frac{y}{x} \\ z &= z. \end{aligned} \tag{E.12}$$

Opérateurs différentiels :

Posons des fonctions scalaires et vectorielles

$$\begin{aligned} U &\equiv U(\rho,\phi,z) \\ \mathbf{A} &\equiv A_\rho \mathbf{e}_\rho + A_\phi \mathbf{e}_\phi + A_z \mathbf{e}_z \\ A_\rho &\equiv A_x \cos\phi + A_y \sin\phi \\ A_\phi &\equiv -A_x \sin\phi + A_y \cos\phi \end{aligned}$$

Gradient :

$$\boldsymbol{\nabla} U = \frac{\partial U}{\partial \rho}\mathbf{e}_\rho + \frac{1}{\rho}\frac{\partial U}{\partial \phi}\mathbf{e}_\phi + \frac{\partial U}{\partial z}\mathbf{e}_z$$

Laplacien :

$$\boldsymbol{\Delta} U = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho\frac{\partial U}{\partial \rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$

Divergence :

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{A} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}(\rho A_\rho) + \frac{1}{\rho}\frac{\partial A_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

Rotationel :

$$\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A} = \left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial A_z}{\partial \phi} - \frac{\partial A_\phi}{\partial z}\right)\mathbf{e}_\rho + \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial \rho}\right)\mathbf{e}_\phi + \left(\frac{\partial}{\partial \rho}(\rho A_\phi) - \frac{\partial A_\rho}{\partial \phi}\right)\mathbf{e}_z.$$

E.3 Coordonnées sphériques

Les vecteurs unitaires d'un système de coordonnées sphériques $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$ ont les propriétés suivantes

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta &= \mathbf{e}_\phi \\ \mathbf{e}_\theta \times \mathbf{e}_\phi &= \mathbf{e}_r \\ \mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_r &= \mathbf{e}_\theta. \end{aligned} \tag{E.13}$$

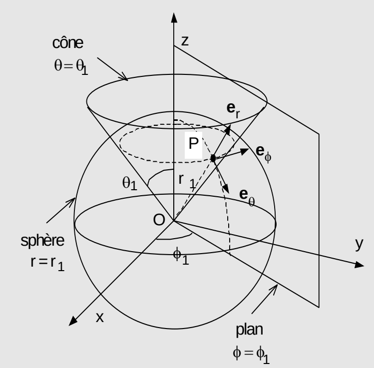


Figure E.3 ▲

Un vecteur $\mathbf{A}$ dans ce système de coordonnées s'exprime souvent sous la forme de ses composantes $\mathbf{A} = (A_r, A_\theta, A_\phi)$ ce qui représente la somme vectorielle

$$\mathbf{A} = \mathbf{e}_r A_r + \mathbf{e}_\theta A_\theta + \mathbf{e}_\phi A_\phi. \tag{E.14}$$

Les éléments de longueur, $d\mathbf{l} = (dr, rd\theta, r\sin\theta d\phi)$, de surface, $(ds_r, ds_\theta, ds_\phi)$, et de volume, dv, sont respectivement

$$d\mathbf{l} = \mathbf{e}_r dr + \mathbf{e}_\theta r d\theta + \mathbf{e}_\phi r \sin\theta d\phi \tag{E.15}$$

$$\begin{aligned} ds_r &= r^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ ds_\theta &= r \sin\theta dr d\phi \\ ds_\phi &= r dr d\theta \end{aligned} \tag{E.16}$$

$$dv = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi.$$

Les relations de transformations de coordonnées sphériques à coordonnées cartésiennes sont les suivantes :

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \tag{E.17}$$

et inversement

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \theta &= \arctan\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z} \\ \phi &= \arctan\frac{y}{x}. \end{aligned} \tag{E.18}$$

Opérateurs différentiels :

Posons des fonctions scalaires et vectorielles

$$\begin{aligned} U &\equiv U(r,\theta,\phi) \\ \mathbf{A} &\equiv A_r\mathbf{e}_r + A_\theta\mathbf{e}_\theta + A_\phi\mathbf{e}_\phi \\ A_r &\equiv A_r\sin\theta + A_z\cos\theta \\ A_\theta &\equiv A_r\cos\theta - A_z\sin\theta \\ A_\phi &\equiv -A_x\sin\phi + A_y\cos\phi \end{aligned}$$

Gradient :

$$\boldsymbol{\nabla}U = \frac{\partial U}{\partial r}\mathbf{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial\theta}\mathbf{e}_\theta + \frac{1}{(r\sin\theta)}\frac{\partial U}{\partial\phi}\mathbf{e}_\phi +$$

Laplacien :

$$\boldsymbol{\Delta}U = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r^2U\right) + \frac{1}{(r^2\sin\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial U}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\left(r^2\sin^2\theta\right)}\frac{\partial^2 U}{\partial\phi^2}$$

Divergence :

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{A} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r^2A_r\right) + \frac{1}{(r\sin\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta A_\theta\right) + \frac{1}{(r\sin\theta)}\frac{\partial A_\phi}{\partial\phi}$$

Rotationel :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A} &= \frac{1}{(r\sin\theta)}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta A_\phi\right) - \frac{\partial A_\theta}{\partial\phi}\right)\mathbf{e}_r \\ &\quad + \frac{1}{(r\sin\theta)}\left(\frac{\partial A_r}{\partial\phi} - \sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(rA_\phi\right)\right)\mathbf{e}_\theta \\ &\quad + \left(\frac{\partial}{\partial r}\left(\rho A_\theta\right) - \frac{\partial A_r}{\partial\theta}\right)\mathbf{e}_\phi. \end{aligned}$$

Index

Table des matières